

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 892**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2016 PCT/FR2016/000145**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17051084**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016 E 16785545 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3353252**

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

30 Prioridad:

25.09.2015 FR 1501991

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

21.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FEDER, MICHEL;
WHITE, JOHN y
MARROT, SEBASTIEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 761 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de silicona reticulable para la realización de revestimientos anti-adherentes para soportes flexibles y aditivo promotor de agarre contenido en esta composición

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

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

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

20 En la práctica, el porcentaje de depósito de silicona anti-adherente está comprendido entre 0,1 y 2, preferentemente entre 0,3 y 1 g/m², lo que corresponde a grosores del orden del micrómetro.

Una vez aplicada sobre el soporte flexible, la composición de silicona reticula para formar un revestimiento sólido de silicona (por ejemplo elastómero) anti-adherente y/o hidrófugo.

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

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

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

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

Los soportes flexibles revestidos de una película de silicona anti-adherente pueden ser, por ejemplo:

50 - un papel o una película de polímero de tipo poliolefina (policloruro de vinilo (PVC), PoliPropileno o Polietileno) o de tipo poliéster (PoliEtilenTereftalato o PET),

- una cinta adhesiva cuya cara interna está recubierta de una capa de adhesivo sensible a la presión y cuya cara externa comprende el revestimiento de silicona anti-adherente;

55 - o una película de polímero de protección de la cara adhesiva de un elemento autoadhesivo o adhesivo sensible a la presión.

60 Por razones evidentes de seguridad de manipulación y de toxicidad, se tiene como objetivo en la presente invención unas composiciones de silicona ventajosamente sin disolvente.

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

Otra restricción a tener en cuenta para la formación de las composiciones de silicona líquidas de recubrimiento es que el coeficiente de fricción del revestimiento de elastómero de silicona reticulado sea controlable, a fin de facilitar las operaciones de enrollado/desenrollado de los soportes flexibles de polímero (en particular de poliéster, tal como el PET), útiles como "liners" para etiquetas.

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

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

Más allá de las propiedades evocadas anteriormente para cualquier soporte, conviene ante todo que la adherencia o el agarre del revestimiento de silicona sobre el soporte, medido por la resistencia a la abrasión, sea óptima y duradera en el tiempo, esto incluso en presencia del adhesivo de la etiqueta.

Ahora bien, en el ámbito de la invención, interesa más especialmente la cinética de reticulación de la composición de silicona de recubrimiento, así como la optimización de la adhesión o de agarre del revestimiento de silicona sobre el soporte, incluso cuando se somete a condiciones de temperatura y humedad elevada, por ejemplo 50°C y 70% de humedad relativa.

Se conocen por la solicitud EP1594693, unas composiciones de silicona anti-adherentes que tienen una adhesión mejorada sobre soportes de papel o polímero y que comprenden, a título de aditivo promotor del agarre, unos organopolisiloxanos portadores de al menos una unidad epoxi o una unidad de anhídrido de ácido carboxílico y de al menos una unidad SiH. La solicitud de patente EP 2563870 describe unos aditivos promotores de agarre que comprenden unidades funcionales epoxi y unidades SiH caracterizadas por un contenido de unidades epoxi inferior o igual a 100 mmoles/g de aditivo de agarre. La solicitud US2007197742 describe también unos organohidrogenopolisiloxanos que comprenden unidades epoxi.

Se ha encontrado ahora que la utilización como aditivos de agarre de organopolisiloxanos lineales, en la que el conjunto de las unidades siloxilo presentes en la cadena son portadoras o bien de unidades epoxi o bien de unidades SiH que permiten un agarre óptimo del revestimiento de silicona sobre el soporte, con una estabilidad en el tiempo incrementada, incluso en presencia del adhesivo de la etiqueta.

En este contexto, la presente invención tiene por objetivo esencial proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, ventajosamente sin disolvente, reticulables en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soporte flexible, de manera instantánea y que dan lugar a revestimientos de silicona reticulados de muy buena calidad, en particular en términos de agarre/adherencia sobre el soporte y de perfil de anti-adherencia con una muy buena estabilidad en el tiempo.

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas con un promotor de agarre perfeccionado, ventajosamente sin disolvente, que reticulan rápidamente en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soportes flexibles, tales como papeles o películas polímeros de tipo poliolefina (policloruro de vinilo (PVC), PoliPropileno o Polietileno) o de tipo poliéster (Poli-EtilenTereftalato -PET-) y en las que la concentración de catalizador puede disminuirse.

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas con un promotor de agarre perfeccionado, que permiten preparar un revestimiento reticulado sobre un soporte flexible que tiene:

* por un lado, una reticulación suficiente para tener unas propiedades mecánicas y de adherencia del revestimiento convenientes.

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

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

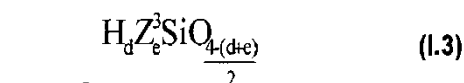
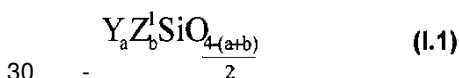
Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas con un promotor de agarre perfeccionado, reticulables en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, fáciles de preparar y económicas.

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

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

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

20 Estos objetivos, entre otros, se alcanzan con la presente invención, que se refiere, en primer lugar, a una composición de silicona A que comprende una base de silicona B susceptible de reticular o endurecer por poliadición y caracterizada por que comprende al menos un aditivo X que es un organopolisiloxano lineal que comprende unidades siloxilo (I.1) a (I.3) de fórmulas siguientes:



y que no comprende unidades de fórmula (I.4):



en las que

- a=1 y b=1 o 2

- d=1 y e=1 o 2

45 - el símbolo Y representa un radical que comprende un grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y una función epoxi, con eventualmente uno o varios heteroátomos tal como un átomo de oxígeno, preferentemente el símbolo Y se selecciona entre los radicales constituidos por el grupo: alquilglicidiléter, epoxialquilo lineal, ramificado o cíclico, epoxialcanilo lineal, ramificado o cíclico y glicidil-éster de ácido carboxílico,

50 - los símbolos Z¹, Z² y Z³ idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y los grupos arilo que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, y aún más preferiblemente seleccionados entre el grupo constituido por un grupo metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, toliilo y fenilo,

55 con las condiciones siguientes:

- el aditivo X comprende, por molécula, al menos dos unidades siloxilo (I.1) portadoras de grupos hidrocarbonados epoxifuncionales, al menos tres unidades siloxilo (I.3) portadoras de grupos hidrogenosiloxilo y un número de unidades siloxilo total N comprendido entre 7 y 30, y

5 - el aditivo X tiene un contenido de unidades siloxilo (I.1) superior o igual a 0,2 mol para 100 g de aditivo X.

Es mérito de los inventores haber elaborado un aditivo X reticulante y promotor de agarre que es un organopolisiloxano lineal del cual todas las unidades siloxilo en la cadena son funcionalizadas o bien por una unidad Si-H (I.3) o bien por una unidad Si epoxi (I-1) y cuyo número total de las unidades siloxilo N está comprendido entre 7 y 30.

Gracias a este nuevo aditivo X, se mejora el agarre del revestimiento de silicona sobre el soporte flexible, con una excelente conservación del agarre en el tiempo, esto incluso en presencia del adhesivo de la etiqueta.

15 Preferentemente, el aditivo X no contiene grupos funcionales alcoxi, vinilo, hidroxilo o metacriloxi.

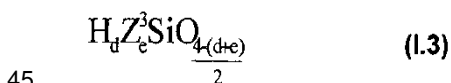
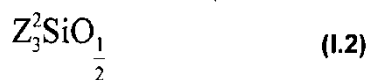
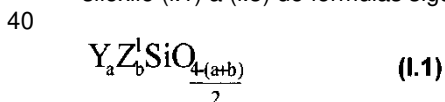
Cabe señalar que las propiedades de agarre sobre el soporte son aún más positivas si perduran durante mucho tiempo, de algunas semanas hasta algunos meses, en condiciones severas de humedad y de temperatura. Esta perennidad es aún más destacable cuando se observa también cuando el revestimiento antiadherente está en contacto con el adhesivo, en particular cuando este es un acrílico.

Una ventaja de la utilización de un aditivo de agarre y reticulante X en la composición A según la invención es que permite obtener un soporte flexible (por ejemplo de papel o polímero), que comprende al menos un revestimiento, hidrófugo y antiadherente, que presenta una excelente resistencia a la abrasión después de al menos 21 días de almacenamiento al 50% y bajo un 70% de humedad relativa. Esta excelente resistencia a la abrasión del revestimiento de silicona sobre el soporte flexible se ha verificado después de 160 días de almacenamiento al 50% y bajo un 70% de humedad relativa.

Otra ventaja de la utilización de un aditivo de agarre y reticulante X según la invención es que presenta una excelente reactividad y que mejora la cinética de reticulación de la composición A. En consecuencia, la cantidad de catalizador utilizada en la composición A puede disminuirse manteniendo al mismo tiempo una buena reactividad y un buen agarre del revestimiento de silicona sobre el soporte.

Conforme a una disposición preferida de la invención, en el aditivo X, la proporción molar entre las unidades siloxilo (I.1) y las unidades siloxilo (I.3) está comprendida entre 0,5 y 4, preferentemente entre 0,8 y 3,5 y aún más preferiblemente entre 1 y 3,5.

Según un modo preferido, el aditivo X está constituido de las unidades siloxilo seleccionadas entre las unidades siloxilo (I.1) a (I.3) de fórmulas siguientes:



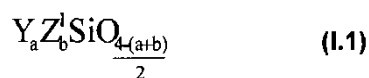
en las que

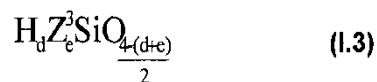
50 - a=1 y b=1 o 2,

- d=1 y e=1 o 2, y

- los símbolos Y, Z¹, Z² y Z³ son tales como se han definido anteriormente.

55 Según otro modo preferido, el aditivo X está constituido de unidades siloxilo seleccionadas entre las unidades siloxilos (I.1) a (I.3) de fórmulas siguientes:





5 en las que

- a=1 y b=1 o 2,

- d=1 y e=1, y

10

- los símbolos Y, Z¹, Z² y Z³ son tales como se han definido anteriormente.

El aditivo X se puede obtener por hidrosililación de sintones orgánicos que comprenden al menos un anillo hidrocarbonado en el que se incluye un átomo de oxígeno por un organopolihidrogenosiloxano lineal que no comprende unidades (I.4) tales como se han descrito anteriormente. Estas reacciones pueden catalizarse por el platino, especialmente platino soportado sobre carbón como se describe en la patente EP 0904315 o por unos complejos de platino con unos ligandos carbeno como se describe en la patente EP 1309647. Preferentemente, el catalizador utilizado será un complejo de platino con unos ligandos carbeno, ya que la reacción de hidrosililación se controla mejor y se mejora la estabilidad al almacenamiento del aditivo X obtenido.

20

Preferentemente, el aditivo X tiene un contenido de unidades siloxilo (I.1) comprendido entre 0,20 y 0,45 mol/100 g de aditivo X.

25

Aún más ventajosamente el aditivo X tiene un contenido de unidades siloxilo (I.1) superior o igual a 0,2 mol por 100 g de aditivo X y un contenido de unidades siloxilo (I.3) superior o igual a 0,3 mol por 100 g de aditivo X.

Según un modo aún más ventajoso, el aditivo X tiene una cantidad en unidades siloxilo (I.1) comprendida entre 0,20 y 0,45 mol/100 g de aditivo X, y una cantidad en unidades siloxilo (I.3) comprendida entre 0,3 y 0,85 mol/100 g de aditivo X.

30

Este aditivo presenta también la ventaja de conservarse de manera prolongada, en un estado líquido, no gelificado, listo para utilizarse en una composición a depositar sobre un soporte para formar un revestimiento antiadherente.

35

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

40

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

45

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

50

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

55

Esto es aún más interesante cuando estos resultados se obtienen con una composición de silicona, cuyo comportamiento reológico de la composición de silicona no se ve afectado (no demasiado viscoso), de manera que es perfectamente apta para recubrirse sobre cualquier soport y especialmente sobre cualquier soporte flexible y que está poco o nada sujeta al "misting" en condiciones industriales de recubrimiento.

60

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

Según un modo de realización preferido, el aditivo X tiene un número N1 de unidades siloxilo (I.1) y un número N3 de unidades siloxilo (I.3) que responden a las condiciones siguientes:

- $2 \leq N1 \leq 10$ y preferentemente $3 \leq N1 \leq 7$, y

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

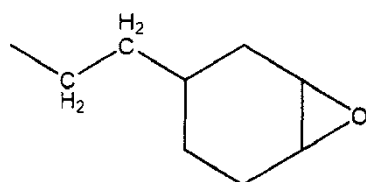
5 Es particularmente ventajoso utilizar un aditivo X que tiene un número total N de unidades siloxilo comprendido entre 7 y 25, límites incluidos, y aún más preferiblemente entre 7 y 15.

Preferentemente, el aditivo X tiene una viscosidad dinámica a 25°C comprendida entre 10 y 700 mPa.s y preferentemente entre 15 y 300 mPa.s.

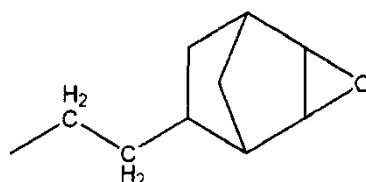
10 En el plano cuantitativo, es ventajoso que el contenido de aditivo X reticulante y promotor de agarre esté comprendido entre el 0,3 y el 10% en peso con respecto a la masa total de la composición A, preferentemente entre el 0,3 y el 7%.

15 Todas las viscosidades a las que se hace referencia en el presente texto corresponden a un tamaño de viscosidad dinámica a 25°C denominada "Newtoniana", es decir la viscosidad dinámica que se mide, de manera en sí misma conocida, con un viscosímetro Brookfield a un gradiente de velocidad de cizallamiento suficientemente bajo para que la viscosidad medida sea independiente del gradiente de velocidad.

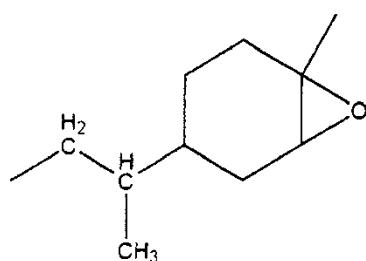
20 Preferentemente, para la unidad siloxilo (I.1) Y se selecciona entre el grupo constituido por los grupos (R-1) a (R-6) de fórmulas siguientes:



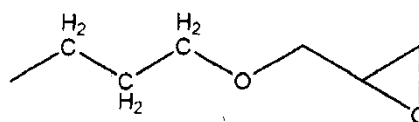
(R-1)



(R-2)

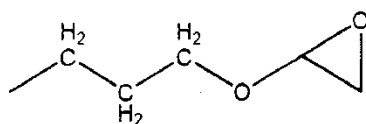


(R-3)

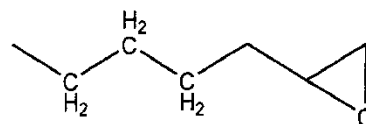


(R-4)

25

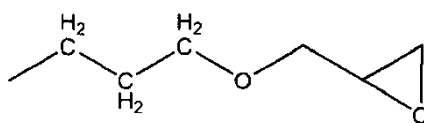


(R-5)



(R-6)

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

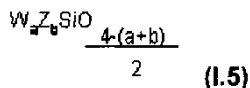


(R-4)

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

Preferentemente, la base de silicona B comprende:

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



- en la que:

- 10 - a= 1 o 2, b= 0,1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;
- W representa independientemente un grupo alquenilo, preferentemente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, más preferiblemente aún, un grupo vinilo o alilo, y
- 15 - Z representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente se selecciona entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo,

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

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

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

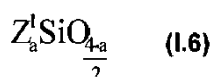
30 (E) eventualmente un sistema modulador de adherencia H;

(F) eventualmente al menos un diluyente I;

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

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

(I) eventualmente al menos un organopolisiloxano L no funcionalizado constituido de las unidades siloxilo (I.6) de fórmula:

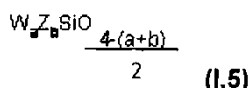


40 en la que:

- 45 - a=0, 1, 2 o 3,
- Z¹ representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y seleccionado preferentemente entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionados entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo.

50 Según otro modo de realización de la invención, la base de silicona B comprende:

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



- en la que:

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

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

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

10 (B) al menos un aceite de silicona reticulante F que comprende por molécula, al menos tres átomos de hidrógeno enlazados al silicio,

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

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

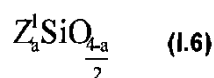
(E) eventualmente un sistema modulador de adherencia H;

20 (F) eventualmente al menos un diluyente I;

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

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

25 (I) eventualmente al menos un organopolisiloxano L no funcionalizado constituido de las unidades siloxilo (I.6) de fórmula:

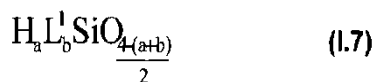


30 en la que:

- a= 0, 1, 2 o 3,

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

40 El aceite de silicona reticulante D es preferentemente un organopolisiloxano que comprende unas unidades siloxilo de fórmula (I.7) y eventualmente (I.8) siguientes:



45 en la que:

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

50 - H representa un átomo de hidrógeno

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

55 - c= 0, 1, 2 o 3,

60 - Z¹ representa, independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de

carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo

5 La viscosidad dinámica del aceite de silicona reticulante D es superior o igual a 5, preferentemente superior o igual a 10 y, más preferiblemente aún, está comprendido entre 20 y 1000 mPa.s.

El aceite de silicona reticulante D puede presentar una estructura lineal, ramificada o cíclica. El grado de polimerización es superior o igual a 2. Más generalmente, es inferior a 5 000.

10 Unos ejemplos de unidades hidrogenosiloxilo de fórmula (I.7) son:

M': $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$,

D': $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, y

15

D' con grupo fenilado: $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$.

Unos ejemplos de aceite de siliconado reticulante D son:

20 - $\text{M}_2'\text{D}_x\text{D}_y'$: dimetilpolisiloxanos de extremos hidrogenodimetilsililo, poli(dimetilsiloxano) (metilhidrogenosiloxi) α,ω -dimetilhidrogeno-siloxano,

- $\text{M}_2\text{D}_x\text{D}_y'$: los copolímeros con unidades dimetil-hidrogenometilpolisiloxanos (dimetil) con extremos trimetilsililo,

25 - $\text{M}_2'\text{D}_x\text{D}_y'$: los copolímeros con unidades dimetil-hidrogenometilpolisiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililo,

- $\text{M}_2\text{D}_x'$: los hidrogenometilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo,

30

- D'_4 : los hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos,

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

35 Es ventajoso que el organopolisiloxano alquenilado E tenga una viscosidad a 25°C al menos igual a 10 mPa.s, preferentemente comprendida entre 50 y 1000 mPa.s.

El organopolisiloxano alquenilado E puede presentar una estructura lineal, ramificada o cíclica. Su grado de polimerización está, preferentemente, comprendida entre 2 y 5000. Unos ejemplos de unidades siloxilo de fórmula (I.5) son la unidad vinildimetilsiloxano, la unidad vinilfenilmetilsiloxano y la unidad vinilsiloxano.

40

Unos ejemplos de organopolisiloxanos E son los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los metilvinilpolisiloxanos cíclicos.

45 Se conocen también los catalizadores F de poliadición. Se utilizan, preferentemente, los compuestos de platino o de rodio. Se pueden utilizar, en particular, los complejos de platino y de un producto orgánico descrito en las patentes US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 y las patentes europeas EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 y EP-A-0 190 530, los complejos de platino y de organosiloxanos vinilados descritos en las patentes US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 y US-A-3 814 730. El catalizador F generalmente preferido es el platino. En este caso,

50 la cantidad ponderal de catalizador F, calculada en peso de platino-metal, está generalmente comprendida entre 2 y 400 ppm, preferentemente entre 5 y 200 ppm basada en el peso total de la composición A.

Una de las ventajas de la composición según la invención es que se puede utilizar un bajo porcentaje de catalizador de tipo platino. Así, ventajosamente, el contenido de metal platino de la composición A está comprendido entre 10 y 120 ppm, preferiblemente entre 10 y 95 ppm, más preferiblemente entre 10 y 70 ppm y aún más preferiblemente entre 10 y 45 ppm máxicos basado en el peso total de la composición A.

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

60

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

- $[\equiv\text{SiAlqueno}]$ = el número total de mol de unidades siloxilo que comprenden un radical alqueno enlazado al silicio.

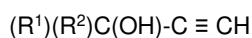
65 El inhibidor de reticulación G (o reductor de la reacción de adición) puede, por su parte, seleccionarse entre los compuestos siguientes:

- un organopolisiloxano, ventajosamente cíclico, y sustituido con al menos un alquenilo, prefiriéndose particularmente el tetrametilvintetrasiloxano,

- 5 - la piridina,
- las fosfinas y los fosfitos orgánicos,

- 10 - las amidas insaturadas,
- los maleatos alquilados
- y los alcoholes acetilénicos.

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



20 fórmula en la que:

- R¹ es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;
- R² es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;
25 - pudiendo los radicales R¹, R² y el átomo de carbono situado en a del triple enlace formar eventualmente un anillo; y
- siendo el número total de átomos de carbono contenido en R¹ y R² de al menos 5, preferentemente de 9 a 20.

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

- el etinil-1-ciclohexanol 1;
35 - el metil-3 dodecino-1 ol-3;
- el trimetil-3,7,11 dodecino-1 ol-3;
- el difenil-1,1 propino-2 ol-1;
40 - el etil-3 etil-6 nonino-1 ol-3;
- el metil-3 pentadecino-1 ol-3.

45 Estos alcoholes α-acetilénicos son productos del mercado.

Tal inhibidor de reticulación está presente a razón de 3000 ppm como máximo, preferentemente a razón de 100 a 2000 ppm con respecto al peso total de la composición A.

50 El sistema modular de adherencia H se selecciona entre los sistemas conocidos. Pueden tratarse de los descritos en la patente francesa FR-B-2 450 642, la patente US-B-3 772 247 o la solicitud de patente europea EP-A-0 601 938. A título de ejemplos, se pueden citar los moduladores a base:

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

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

Con

- 60 - T': HsiO_{3/2},
- D': H(CH₃)SiO_{2/2},
65 - M: (CH₃)₃SiO_{1/2}

- Q: $\text{SiO}_{4/2}$

- D: $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$

5 - D^{Vi}: $(\text{CH}_3)(\text{Vinyl})\text{SiO}_{2/2}$

- M: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

- M^{Vi}: $(\text{CH}_3)_2(\text{Vinyl})\text{SiO}_{1/2}$

10

- M^{Hexenilo}: $(\text{CH}_3)_2(\text{hexenilo})\text{SiO}_{1/2}$

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

15

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

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

20

- el (gammaglicidoxipropil)trimetoxisilano [Dynasilan® GLYMO],

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

25

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

- sus mezclas.

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

30

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

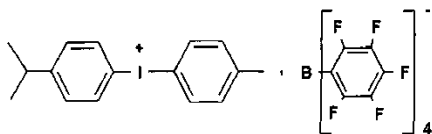
35

Otros aditivos funcionales pueden incorporarse en la composición. Estos aditivos se pueden seleccionar entre las cargas tales como, por ejemplo, microperlas de vidrio, agentes anti-neblina J o anti-"misting" bien conocidos en el campo técnico.

La composición A según la invención puede comprender además al menos un fotocebadador (por ejemplo, catiónico), seleccionado preferentemente entre los boratos de yodonio y/o los boranos.

40

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



45

Para más detalles sobre los boratos de yodonio apropiados, se hará referencia, por ejemplo, a las solicitudes de patente o las patentes siguientes: US-B-6,864,311; US-B-6,291,540; US-B-5,468,902.

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

50

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

55

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

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

60

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

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

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

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

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

25 Estas composiciones pueden aplicarse con la ayuda de dispositivos utilizados sobre las máquinas industriales de recubrimiento del papel, tales como un cabezal de recubrimiento de cinco rodillos, unos sistemas de láminas de aire o de barra igualadora, sobre soportes o materiales flexibles, y después endurecidas por circulación en hornos-túneles calentados a una temperatura comprendida entre 70 y 200°C. El tiempo de paso en estos hornos depende de la temperatura. Es generalmente del orden de 5 a 15 segundos a una temperatura del orden de 100°C y del
30 orden de 1,5 a 3 segundos a una temperatura del orden de 180°C.

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

35 Dichas composiciones pueden depositarse sobre cualquier material o sustrato flexible tal como papeles de tipo diverso (supercalandrado, estucado, etc.), cartones, hojas de celulosa, hojas de metal, películas de materia plástica (poliéster, polietileno, polipropileno, etc.).

40 Las cantidades de composiciones depositadas son del orden de 0,5 a 2 g por m² de superficie a tratar, lo que corresponde al depósito de capas del orden de 0,5 a 2 µm.

Los materiales o soportes así recubiertos pueden, posteriormente, ponerse en contacto con unas materias adhesivas cualquiera de caucho, acrílicas u otras, sensible a la presión. La materia adhesiva es entonces fácilmente despegable de dicho soporte o material.

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

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

55 Aún más preferiblemente, el soporte es una película de polímero de poliéster.

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

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

65

EjemplosI- Preparación de los aditivos de agarre:

5 Se sintetizaron diferentes aditivos constituidos de:

- n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$

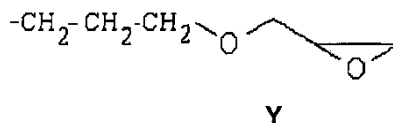
- m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$

10

- p unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$

- 2 unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$

15 en los que Y es el grupo epoxi de fórmula siguiente



Aditivo I1-

20

En un reactor de 1 l bajo nitrógeno, se introducen 181,0 g de tolueno. El medio se coloca bajo agitación y se calienta a 85°C. cuando se alcanza la temperatura, se introducen 10,2 mg de un complejo de platino-carbeno, comercializado por Umicore bajo el nombre comercial Umicore HS432®. Después, se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (236,8 g, 2,07 moles) y de un polimetilhidrogenosiloxano H2 con 9 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (363,2 g, $\text{SiH} = 4,77$ mol) gota a gota durante 4 horas. Después de volver a temperatura ambiente, el medio de reacción se desvolatiliza a 25-30°C bajo 0-3 mbares durante 30 min después a 85°C (consigna) bajo 1 mbar durante 3h para conducir a un aceite de silicona funcionalizado compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m = 9$; $[\text{SiH}] = 586$ mmoles/100g; $[\text{Epoxi}] = 291$ mmoles/100g; Viscosidad = 32 mPa.s.

25

30

Aditivo I2

En un matraz de 500 ml bajo nitrógeno, se introducen 50,3 g de tolueno y 472 mg de Pt/C. Esta mezcla se coloca bajo agitación magnética y se calienta a 90°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (46,4 g, 0,40 mol) y de un polimetilhidrogenosiloxano H2 con 9 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (100,22 g, $\text{SiH} = 1,35$ mol) gota a gota durante 47,5 min. Cuando se termina la adición, el calentamiento se mantiene durante una noche. Después de volver a la temperatura ambiente, el medio de reacción se filtra sobre cartón y teflón, y después se trata con negro 2S a 60°C durante 6h y después se filtra de nuevo. Se repite el tratamiento con negro. El medio de reacción se desvolatiliza después a 80°C (consigna) bajo 1 mbar durante 3h para conducir a un aceite de silicona funcionalizado compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m = 9$, $[\text{SiH}] = 720$ mmoles/100g; $[\text{Epoxi}] = 219$ mmoles/100g; Viscosidad = 27 mPa.s.

35

40

Aditivo I3

En un matraz de 500 ml bajo nitrógeno, se introducen 105,1 g de tolueno y 11 mg de un complejo de platino-carbeno, comercializado por Umicore bajo el nombre comercial Umicore HS432®. Esta mezcla se coloca bajo agitación magnética y se calienta a 85°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (249,2 g, 2,18 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano H3 que comprende 20 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (302,6 g, $\text{SiH} = 4,52$ mol) gota a gota durante 3 horas. Cuando se termina la adición, la ampolla de adición se aclara con 45,4 g de tolueno y se mantiene el calentamiento durante 2 horas. Después de volver a la temperatura ambiente, el medio de reacción se desvolatiliza a 92°C bajo 1 mbar durante 3 horas para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (449,0g) compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m = 20$, $[\text{SiH}] = 568$ mmoles/100g; $[\text{Epoxi}] = 324,3$ mmoles/100g; Viscosidad = 186 mPa.s.

45

50

55

Aditivo C1

En un reactor de 1 l, se introducen 200 g de tolueno y 1,80 g de Pt/C (1,5% en peso de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (53 g, 0,465 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano H4 con 4 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$, 9 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (500 g, $\text{SiH} = 1,75$ mol) gota a gota durante 1/2 hora. Cuando la adición se termina, se mantiene el

60

calentamiento durante 1 hora. Después, se detiene el calentamiento y después de volver a la temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 3 horas para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (516 g - Rendimiento: 93%) compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, 9 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m=4$, $[\text{SiH}] = 0,25 \text{ mol}/100\text{g}$; $[\text{Epoxi}] = 75 \text{ mmoles}/100\text{g}$; Viscosidad = 13 mPa.s.

Aditivo C2

En un reactor de 1 l, se introducen 200 g de tolueno y 1,80 g de Pt/C (1,5% en peso de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (159 g, 1,395 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano **H4** con 4 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$, 9 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (500 g, $\text{SiH} = 1,75 \text{ mol}$) gota a gota durante 1/2 hora. Cuando la adición se termina, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, se detiene el calentamiento y después de volver a la temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 3 horas para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (599 g - Rendimiento: 91%) compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, 9 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m=4$, $[\text{SiH}] = 0,097 \text{ mol}/100\text{g}$; $[\text{Epoxi}] = 188 \text{ mmoles}/100\text{g}$; Viscosidad = 25 mPa.s.

Aditivo C3

En un reactor de 1 l, se introducen 200 g de tolueno y 1,80 g de Pt/C (1.5% en peso de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (75 g, 0,657 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano **H6** con 50 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$, 50 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (500 g, $\text{SiH} = 3,65 \text{ mol}$) gota a gota durante 1/2 hora. Cuando la adición se termina, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, se detiene el calentamiento y después de volver a la temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 3 horas para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (518 g - Rendimiento: 90%) compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, 50 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m=50$, $[\text{SiH}] = 0,55 \text{ mol}/100\text{g}$; $[\text{Epoxi}] = 76 \text{ mmoles}/100\text{g}$; Viscosidad = 250 mPa.s.

Aditivo C4

En un reactor de 10 l bajo nitrógeno, se introducen 1733,9 g de tolueno y 2,7 g de Pt-NHC en solución en tolueno. Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 77°C. Con la ayuda de una bomba, se añade durante 54 minutos una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (390,5 g, 3,42 moles) y de polimetilhidrogenosiloxano **H3** que comprende 20 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (5599,5 g, $\text{SiH} = 82,23 \text{ mol}$). Cuando la adición se termina, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, se detiene el calentamiento y después de volver a la temperatura ambiente, el medio de reacción se desvolatiliza a 40°C bajo 5 mbares durante 1 hora y después se sube progresivamente la temperatura hasta 85°C durante 4h. La temperatura se mantiene a 85°C durante 1h para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (7727,8 g) compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m = 20$, $[\text{SiH}] = 1,30 \text{ mol}/100\text{g}$; $[\text{Epoxi}] = 37,7 \text{ mmoles}/100\text{g}$; Viscosidad = 12,3 mPa.s.

Aditivo C5

En un matraz de 500 ml bajo nitrógeno, se introducen 75,3 g de tolueno y 645 mg de negro 2S 1,56%. Esta mezcla se coloca bajo agitación magnética y se calienta a 90°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (47,8 g, 0,42 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano **H5** con 10 unidades $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$, 10 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades terminales $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (150,6 g, $\text{SiH} = 1,0 \text{ mol}$) gota a gota durante 32 min. Cuando la adición se termina, se mantiene el calentamiento durante 2h. Después del enfriamiento, el medio se filtra sobre cartón y teflón. El producto bruto se trata después con negro 2S a 60°C durante una noche y después se filtra de nuevo. El medio de reacción se desvolatiliza después a 30°C bajo 4 mbar durante 3 horas y después a 80°C (consigna) bajo 4 mbares durante 4h para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (169,2 g) compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, 10 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ con las características siguientes: $n+m=10$, $[\text{SiH}] = 326,6 \text{ mmoles}/100\text{g}$; $[\text{Epoxi}] = 180,8 \text{ mmoles}/100\text{g}$; Viscosidad = 46,6 mPa.s.

Aditivo C6

En un matraz de 500 ml bajo nitrógeno, se introducen 51,3 g de tolueno y 398 mg de Pt/C. Esta mezcla se coloca bajo agitación magnética y se calienta a 90°C. Se añade una mezcla de alilglicidiléter (AGE) (23,1 g, 0,20 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano **H2** (100,40 g, $\text{SiH} = 1,35 \text{ mol}$) gota a gota durante 20,25 min. Cuando la adición se termina, el calentamiento se baja hasta 60°C y el medio se filtra sobre cartón y teflón. El producto bruto se trata después con negro 4S a 60°C durante 7h y después se filtra de nuevo. El medio de reacción se desvolatiliza después a 30°C bajo 10 mbar durante 2 horas y después a 80°C (consigna) bajo 1 mbar durante 2h para conducir a un aceite de silicona funcionalizado compuesto de n unidades $\text{YCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, m unidades $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ y dos unidades

(CH₃)₃Si_{1/2} con las características siguientes: n+m = 9, [SiH] = 962 mmoles/100g; [Epoxi] = 116 mmoles/100g; Viscosidad = 12 mPa.s.

Tabla 1: Recapitulación de los aditivos de agarre:

5

Aditivo de agarre	Número total de unidades siloxilo	Número unidades (CH ₃) ₂ SiO _{2/2}	[SiH] mmol/100g	[Epoxi] mmol/100g	[SiH]/[Epoxi]
I1 Invención	11	0	586	291	2,0
I2 Invención	11	0	720	219	3,3
I3 Invención	22	0	568	324	1,8
C1 Comparativo	15	9	250	75	3,3
C2 Comparativo	15	9	97	188	0,5
C3 Comparativo	102	50	550	76	7,2
C4 Comparativo	22	0	1300	38	34,2
C5 Comparativo	22	10	326	180	1,8
C6 Comparativo	11	0	962	116	8,3

II- Ensayos de aplicación – Condiciones de recubrimiento y reticulación con los aditivos de agarre:

10 Todos los recubrimientos se realizaron sobre una máquina de recubrimiento ROTOMECH de 5 cilindros, con reticulación de la silicona depositada sobre un soporte película PET o papel glassine con un depósito comprendido entre 0,3 y 1 g/m².

15 Una vez fuera de la máquina de recubrimiento, la película o el papel siliconado se somete al control de la adhesión y a la resistencia a la abrasión del revestimiento según el ensayo de Rub-off descrito más adelante, así como al contenido de extraíbles (fracción de silicona no reticulada), la cual permite caracterizar la reactividad del sistema.

20 Después, se realiza un ensayo de envejecimiento que consiste en colocar la película o el papel de silicona en contacto con un adhesivo acrílico en una estufa climática a 50°C / 70% de humedad relativa (envejecimiento acelerado) a fin de seguir durante el tiempo la evolución de la resistencia a la abrasión.

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

25 La medición de "Rub-Off" para verificar la adherencia sobre el soporte y la resistencia a la abrasión de la capa de silicona consiste en frotar el índice sobre el soporte siliconado para imponer a la capa unas tensiones mecánicas. Se anota el número de ida y vuelta con el dedo hasta la aparición del fenómeno de rub-off (o gomado), que corresponde a una rotura en pedazos del revestimiento de silicona. La nota de 1 indica una mala resistencia a la abrasión de la capa de silicona y la nota de 10 indica una excelente resistencia a la abrasión de la capa de silicona.

30 Los resultados se detallan en las tablas 2 a 10 siguientes.

Tabla 2 - película PET 6040 Toray- Horno 180°C -Velocidad 100m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)				
	Invención	Invención	Comparativo	Comparativo
Aceite vinilado en medio de la cadena viscosidad 350 mPa.s	100	100	100	100
Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	6,9	6,5	6,7	7,1
Aditivo	I1	I1	C3	C3
	1	2	1	2
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	3	3	3	3
Catalizador de Pt (ppm)	120	120	120	120
Resultados ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión				
Extraíbles (%)	4,2	3,5	4,1	3,8
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10	10	10
Rub-Off después de 3 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off después de 7 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off después de 14 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	5	5
Rub-Off después de 42 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	4	4
Rub-Off después de 70 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	2	2
Rub-Off después de 160 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	1

Las películas PET recubiertas con una composición según la invención con el aditivo I1 presentan una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 160 días de almacenamiento a 50°C y el 70% de humedad relativa.

- 5 Los ensayos comparativos realizados con el aditivo C3 con 102 unidades siloxilo incluyendo 50 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, presentan una mala resistencia a la abrasión después de 14 días a 50°C y el 70% de humedad relativa.

Tabla 3 - película PET 6040 Toray- Horno 180°C- Velocidad 100m/min

10

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)				
	Invención	Invención	Comparativo	Comparativo
Aceite vinilado en medio de la cadena viscosidad 350 mPa.s	100	100	100	100
Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	6,7	6,6	6,7	7,1
Aditivo	I1	I1	C1	C1
	0,5	1	1,8	3,6
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	3	3	3	3
Catalizador de Pt (ppm)	120	120	120	120
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión				
Extraíbles (%)	No medido	No medido	No medido	No medido
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10	10	10
Rub-Off 5 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off después de 7 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	2	1
Rub-Off después de 15 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	1
Rub-Off después de 30 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	1

Las películas PET recubiertas con una composición según la invención con 0,5 o 1 partes en peso de aditivo I1 presentan una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 30 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

15

Los ensayos comparativos realizados con el aditivo C1 con 9 unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, un contenido de epoxi inferior a 0,2 mol/100g y un contenido de SiH inferior a 0,3 mol/100g de aditivo presentan una mala resistencia a la abrasión después de 7 días a 50°C y un 70% de humedad relativa.

20 Tabla 4 - película PET 6040 Toray- Horno 180°C - Velocidad 100m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)				
	Invención	Invención	Comparativo	Comparativo
Aceite vinilado en medio de la cadena viscosidad 350 mPa.s	100	100	100	100
Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	6,7	6,5	6,5	5,7
Aditivo	I1	I2	C6	C6
	1	1,2	1	2,3
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	3	3	3	3
Catalizador de Pt (ppm)	120	120	120	120
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión				
Extraíbles (%)	4,9	3,5	4,8	3,9
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10	10	10
Rub-Off 3 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off 14 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	8	10
Rub-Off 28 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	3	10
Rub-Off 42 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	3	10
Rub-Off 60 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	10
Rub-Off 125 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	3

Las películas PET recubiertas con las composiciones según la invención con el aditivo I1 o I2 presentan una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 125 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

25

Los ensayos comparativos realizados con el aditivo C6 con un contenido de epoxi inferior a 0,2 mol/100g presentan una mala resistencia a la abrasión después de 14 días a 50°C y con el 70% de humedad relativa (1 parte de aditivo) o después de 125 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

5 Tabla 5 - Película PET JINDAL- Horno 180°C - Velocidad 100m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)				
	Invención	Invención	Comparativo	Comparativo
Mezcla aceite vinilado en medio de la cadena y aceite vinilado en medio y al final de la cadena viscosidad 600 mPa.s	100	100	100	100
Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	10	9,85	9,8	9,4
Aditivo	I1	I1	C4	C4
	0,5	1	0,5	1
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	2,2	2,2	2,2	2,2
Catalizador de Pt (ppm)	100	100	100	100
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión				
Extraíbles (%)	2,5	2,7	3,2	2,3
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10	10	10
Rub-Off después de 10 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off después de 36 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	2	10
Rub-Off después de 52 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	7
Rub-Off después de 76 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	8
Rub-Off después de 87 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	1	3

10 Las películas PET recubiertas con las composiciones según la invención con el aditivo I1 presentan una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 87 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

15 Los ensayos comparativos realizados con el aditivo C4 con un contenido de epoxi inferior a 0,2 mol/100g presentan una mala resistencia a la abrasión después de 36 días a 50°C y con el 70% de humedad relativa (0,5 parte de aditivo C4) o después de 52 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa (1 parte de aditivo C4).

Tabla 6 - Película PET JINDAL- Horno 180°C- Velocidad 20m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)		
	Invención	Comparativo
Mezcla aceite vinilado en medio de la cadena y aceite vinilado en medio y al final de la cadena viscosidad 600 mPa.s	100	100
Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	9,6	6,65
Aditivo	I1	C4
	2	2
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	2,2	2,2
Catalizador de Pt (ppm)	120	120
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión		
Extraíbles (%)	3,2	4,4
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10
Rub-Off después de 4 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10
Rub-Off después de 10 días a 50°C y el 70% de humedad	10	5
Rub-Off después de 17 días a 50°C y el 70% de humedad	10	5
Rub-Off después de 25 días a 50°C y el 70% de humedad	10	2

20 Las películas PET recubiertas con la composición según la invención con el aditivo I1 presenta una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 25 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

25 El ensayo comparativo realizado con el aditivo C4 con un contenido de epoxi inferior a 0,2 mol/100g presentan una mala resistencia a la abrasión después de 10 días a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

Tabla 7-Papel Glassine H53- Horno 140°C- Velocidad 80m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)			
	Invencción	Comparativo	Comparativo
Aceite vinilado en medio y al final de cadena viscosidad 300 mPa.s	100	100	100
Modulador de adherencia	5	5	5
Aceites de silicona reticulante Mezcla de MD ₅₀ M y MD ₅₀ D ₅₀ M	6,9	6,7	6,2
Aditivo	I1	C1	C2
	0,5	1,8	0,72
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	2	2	2
Catalizador de Pt (ppm)	35	35	35
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión			
Extraíbles (%)	8,2	8,2	6,3
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10	10
Rub-Off después de 14 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	3
Rub-Off después de 56 días a 50°C y el 70% de humedad	10	7	2
Rub-Off después de 70 días a 50°C y el 70% de humedad	10	1	1

5 El papel Glassine recubierto con las composiciones según la invención con el aditivo I1 presenta una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 70 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

10 Los ensayos comparativos realizados con los aditivos C1 y C2 con 9 unidades (CH₃)₂SiO_{2/2}, un contenido de epoxi inferior a 0,2 mol/100g y un contenido de SiH inferior a 0,3 mol/100g presentan una mala resistencia a la abrasión después de 56 días a 50°C y con el 70% de humedad relativa (aditivo C1) o después de 14 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa (aditivo C2).

Tabla 8 – Papel Glassine H53- Horno 140°C- Velocidad 100m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)		
	Invencción	Comparativo
Aceite vinilado en medio y al final de la cadena viscosidad 300 mPa.s	95	95
Modulador de adherencia	5	5
Aceites de silicona reticulante Mezcla de MD ₅₀ M y MD ₅₀ D ₅₀ M	6,9	6,9
Aditivo	I1	C5
	0,5	0,75
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	2	2
Catalizador de Pt (ppm)	35	35
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión		
Extraíbles (%)	No medido	No medido
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10
Rub-Off después de 7 días a 50°C y el 70% de humedad	10	1
Rub-Off después de 15 días a 50°C y el 70% de humedad	10	1
Rub-Off después de 21 días a 50°C y el 70% de humedad	10	1
Rub-Off después de 70 días a 50°C y el 70% de humedad	10	1

20 El papel Glassine recubierto con la composición según la invención con el aditivo I1 presenta una buena resistencia a la abrasión medida por el ensayo Rub Off incluso después de 70 días de almacenamiento a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

El ensayo comparativo realizado con el aditivo C5 con 9 unidades (CH₃)₂SiO_{2/2} y un contenido de epoxi inferior a 0,2 mol/100g presenta una mala resistencia a la abrasión después de 70 días a 50°C y con el 70% de humedad relativa.

25 El conjunto de los resultados presentados en las tablas anteriores muestra que sólo los aditivos de agarre según la invención I1, I2 y I3 permiten obtener unos resultados satisfactorios durante mediciones de Rub Off realizadas para medir la adhesión de la capa de silicona sobre el soporte papel o película PET y la resistencia a la abrasión.

Tabla 9 - película PET 6040 Toray- Horno 180°C- Velocidad 100m/min

Composición de silicona recubierta (en partes en peso)				
	Invencción	Invencción	Invencción	Invencción
Aceite vinilado en medio de la cadena viscosidad 350 mPa.s	100	100	100	100

Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	6,7	6,7	6,7	6,7
Aditivo I1	1	1	1	1
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	3	3	3	3
Catalizador de Pt (ppm)	120	90	60	40
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión				
Extraíbles (%)	No medido	No medido	No medido	No medido
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10	10	10
Rub-Off 3 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off 7 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10
Rub-Off 21 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10	10	10

Esta serie de ensayos muestra que cuando se utiliza un aditivo según la invención en la composición de silicona de recubrimiento, la cantidad de catalizador platino utilizada puede disminuirse sin degradar la cinética de reticulación (velocidad sin cambios) ni la resistencia a la abrasión.

5

Tabla 10 - PET 6040 Toray- Horno 180°C- Velocidad 100m/min

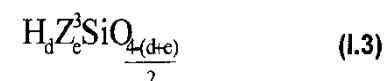
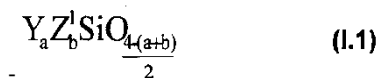
Composición de silicona recubierta (en partes en peso)		
	Invención	Invención
Aceite vinilado en medio de la cadena viscosidad 350 mPa.s	100	100
Aceite de silicona reticulante MD ₅₀ M	4,5	0
Aditivo I1	1	6
Proporción molar unidades [SiH]/[SiVinilo]	2	2
Catalizador de Pt (ppm)	120	120
Resultados de ensayos de adherencia y resistencia a la abrasión		
Rub-Off a la salida de la máquina	10	10
Rub-Off 3 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10
Rub-Off 7 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10
Rub-Off después de 21 días a 50°C y el 70% de humedad	10	10

Aumentando la cantidad de aditivo según la invención en la composición de recubrimiento, éste puede sustituir completamente el aceite reticulante.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de silicona **A** que comprende una base de silicona **B** susceptible de reticular o endurecer por poliadición y caracterizada por que comprende al menos un aditivo **X** que es un organopolisiloxano lineal que comprende unas unidades siloxilo **(I,1)** a **(I,3)** de fórmulas siguientes:



y que no comprende unidades de fórmula **(I,4)**:



en las que

- a=1 y b=1 o 2

- d=1 y e=1 o 2

- el símbolo **Y** representa un radical que comprende un grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y una función epoxi, con eventualmente uno o varios heteroátomos tal como un átomo de oxígeno, preferentemente el símbolo **Y** se selecciona entre los radicales constituidos por el grupo: alquilglicidiléter, epoxialquilo lineal, ramificado o cíclico, epoxialquenilo lineal, ramificado o cíclico y glicidil-éster de ácido carboxílico,

- los símbolos **Z¹**, **Z²** y **Z³** idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y los grupos arilo que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, y aún más preferiblemente seleccionados entre el grupo constituido por un grupo metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo,

con las condiciones siguientes:

- el aditivo **X** comprende, por molécula, al menos dos unidades siloxilo **(I,1)** portadores de grupos hidrocarbonados epoxifuncionales, al menos tres unidades siloxilos **(I,3)** portadores de grupos hidrogenosiloxilos y un número de unidades siloxilo total **N** comprendido entre 7 y 30, y

- el aditivo **X** tiene un contenido de unidades siloxilo **(I,1)** superior o igual a 0,2 mol para 100 g de aditivo **X**.

2. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, en la que el aditivo **X** tiene un contenido de unidades siloxilo **(I,1)** superior o igual a 0,2 mol para 100 g de aditivo **X** y un contenido de unidades siloxilo **(I,3)** superior o igual a 0,3 mol para 100 g de aditivo **X**.

3. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, en la que el aditivo **X** tiene un número **N1** de unidades siloxilo **(I,1)** y un número **N3** de unidades siloxilo **(I,3)** que responden a las condiciones siguientes:

- $2 \leq N1 \leq 10$ y preferentemente $3 \leq N1 \leq 7$, y

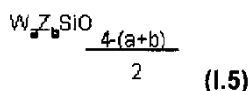
- $3 \leq N3 \leq 20$ y preferentemente $5 \leq N3 \leq 20$.

4. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, en la que el aditivo **X** tiene un número total **N** de unidades siloxilo comprendido entre 7 y 25 umbrales incluidos, y aún más preferiblemente entre 7 y 15.

5. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido de aditivo **X** está comprendido entre el 0,3 y el 10% en peso con respecto a la masa total de la composición **A**, preferentemente entre el 0,3 y el 7%.

6. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, caracterizada por que la base de silicona **B** comprende:

(A) al menos un organopolisiloxano alquenilado **E** que comprende al menos dos unidades siloxilo **(I,5)** de fórmula siguiente:



- en la que:

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

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

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

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

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

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

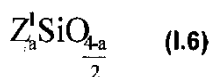
(E) eventualmente un sistema modulador de adherencia **H**;

(F) eventualmente al menos un diluyente **I**;

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

(H) eventualmente al menos una resina de organopolisiloxano **K**, y

(I) eventualmente al menos un organopolisiloxano **L** no funcionalizado constituido de las unidades siloxilo **(I,6)** de fórmula:

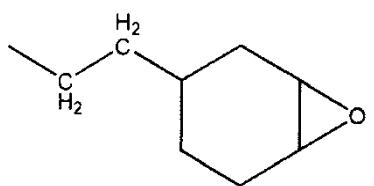


en la que:

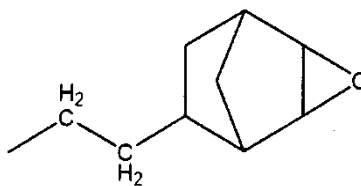
- a= 0, 1, 2 o 3,

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

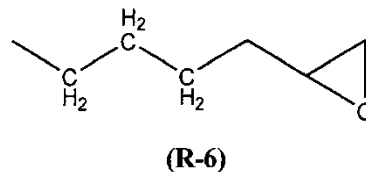
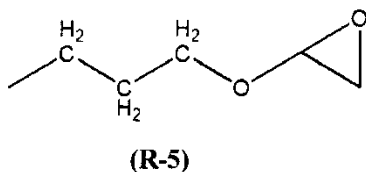
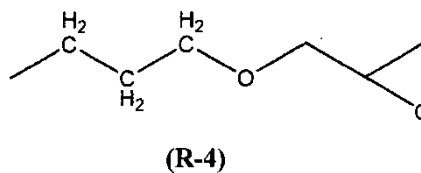
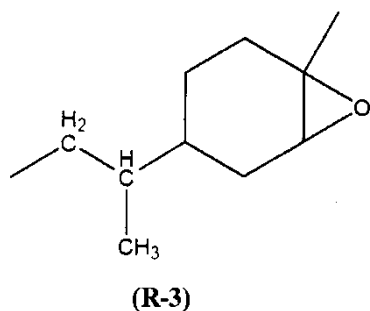
7. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, caracterizada por que para la unidad siloxilo **(I,1)** del aditivo **X**, Y se selecciona entre el grupo constituido por los grupos **(R-1)** a **(R-6)** de fórmulas siguientes:



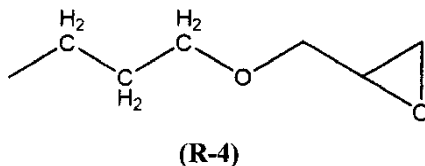
(R-1)



(R-2)



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



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

- 15 - $[\equiv\text{SiH}]$ = número total de moles de unidades siloxilo que comprende un átomo de hidrógeno enlazado al silicio, y
 - $[\equiv\text{SiAlqueno}]$ = número total de moles de unidades siloxilos que comprende un radical alqueno enlazado al silicio.

- 20 10. Composición de silicona **A** según la reivindicación 1, en la que el aditivo **X** tiene una viscosidad dinámica a 25°C (medida según el método descrito en la descripción) comprendida entre 10 y 700 mPa.s y preferentemente entre 15 y 300 mPa.s.

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

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

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

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