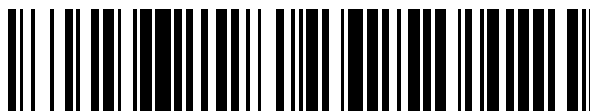


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 454**

51 Int. Cl.:

C08G 77/20 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2015 PCT/EP2015/081421**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16165796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2015 E 15820186 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3283295**

54 Título: **Procedimiento para preparar películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) tratadas con silicona**

30 Prioridad:

16.04.2015 IT MI20150550

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

21.07.2020

73 Titular/es:

SILICONATURE S.P.A. (100.0%)

Via Nazionale 39

31010 Godega di Sant'Urbano, IT

72 Inventor/es:

DE ZAN, LORENZO

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 774 454 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) tratadas con silicona.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para proporcionar películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) tratadas con silicona. El tratamiento con silicona de películas de PET consiste en un procedimiento mediante el cual se extiende sobre las películas una mezcla de silicona con el fin de crear una capa de polímero de silicona que se adhiere a la superficie de las películas. Las películas de PET tratadas con silicona se utilizan ampliamente en muchos campos de aplicación, y en particular actúan como soporte para desprender adhesivos de diversos tipos, tales como etiquetas y cintas adhesivas. En particular, las películas tratadas con silicona presentan propiedades de separación de desprendimiento controlado a partir de los adhesivos a los que se hace que se adhieran, sin alterar las propiedades fisicoquímicas de los propios adhesivos.

15 Actualmente, la producción de películas de PET tratadas con silicona se produce mediante dos procedimientos de extrusión: el procedimiento "en línea", en el que la extensión de la mezcla de compuestos de silicona sobre la película se produce simultáneamente con la extrusión real de la película, y el procedimiento "fuera de línea", en el que la extensión de la mezcla de siliconas sobre la película se produce al final de la extrusión de la película.

20 En detalle, la producción "en línea" de películas de PET tratadas con silicona comprende las siguientes etapas:

- (i) estirar longitudinalmente una pieza colada de PET fundido, con el fin de obtener una película estirada en una dirección longitudinal;
- (ii) enfriar la película obtenida en la etapa (i) hasta temperatura ambiente;
- (iii) extender una mezcla de siliconas sobre la película obtenida en la etapa (ii);
- (iv) estirar lateralmente (a ángulos rectos con respecto a la dirección del estiramiento longitudinal) la película obtenida en la etapa (iii), con el fin de obtener una película estirada en las dos direcciones;
- (v) llevar la película obtenida en la etapa (iv) hasta temperaturas comprendidas entre 170°C y 280°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 30 segundos;
- (vi) enfriar la película obtenida en la etapa (v) hasta temperatura ambiente.

35 La producción "fuera de línea" de películas de PET tratadas con silicona comprende las siguientes etapas:

- (i) estirar longitudinalmente una pieza colada de PET fundido, con el fin de obtener una película estirada en una dirección longitudinal;
- (ii) estirar lateralmente (a ángulos rectos con respecto a la dirección del estiramiento longitudinal) la película obtenida en la etapa (i), con el fin de obtener una película estirada en las dos direcciones;
- (iii) llevar la película obtenida en la etapa (ii) hasta temperaturas comprendidas entre 170°C y 280°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 30 segundos;
- (iv) enfriar la película obtenida en la etapa (iii) hasta temperatura ambiente;
- (v) extender una mezcla de siliconas sobre la película obtenida en la etapa (iv).

50 La etapa de calentar la película de PET hasta temperaturas comprendidas entre 170°C y 280°C durante 3-30 segundos, llevada a cabo al final del estiramiento lateral tanto en el procedimiento "en línea" como en el procedimiento "fuera de línea", sirve para permitir la cristalización del PET y su consiguiente estabilización térmica.

55 El procedimiento "en línea" es evidentemente más práctico con respecto al procedimiento "fuera de línea", dado que llevar a cabo el tratamiento con silicona simultáneamente con la extrusión de la película de PET permite una mejor característica práctica de funcionamiento, junto con un ahorro de tiempo.

60 Además, la aplicación de la capa de silicona antes de la estabilización térmica de la película de PET hace que sea posible obtener una mejor adhesión de la capa de silicona sobre la superficie de PET y, por tanto, una mejor resistencia de la película siliconada.

65 Para la producción de películas de PET tratadas con silicona, tanto "en línea" como "fuera de línea", se conoce la utilización de mezclas acuosas que comprenden siliconas, que se extienden sobre las películas de PET.

Sin embargo, las mezclas acuosas adolecen del inconveniente de solubilizar escasamente las siliconas, que son moléculas hidrófobas; de hecho, sólo unas pocas clases de siliconas pueden solubilizarse en un medio acuoso.

5 Con el fin de mediar en la naturaleza hidrófoba de las siliconas y la naturaleza hidrófila del medio acuoso, se conoce añadir aditivos tales como tensioactivos iónicos o no iónicos y agentes humectantes a las mezclas de silicona/acuosas, por ejemplo, glicoles y ésteres. Estos aditivos confieren una mayor estabilidad a la emulsión de siliconas en un medio acuoso y garantizan una humectabilidad y extensión adecuadas de dicha emulsión sobre películas de PET.

10 Por tanto, dichos aditivos son esenciales para la formulación de mezclas acuosas de siliconas. Sin embargo, debido a su naturaleza química, dichos aditivos no pueden experimentar, de manera completa o por lo menos parcial, una polimerización que reduciría su actividad química en el producto acabado.

15 Además, dado que son moléculas anfífilas, los aditivos son químicamente compatible tanto con las siliconas, a las que se unen con las porciones apolares, como con los adhesivos con los que están acopladas las películas de PET tratadas con silicona.

20 Esto provoca el inicio de interacciones químicas en la superficie de contacto de silicona-adhesivo, que dan lugar a efectos indeseados, tales como el anclaje del adhesivo a la capa de silicona y/o un aumento de la fuerza para desprender la silicona a partir del adhesivo.

Estos efectos provocan una inestabilidad en el sistema de silicona-adhesivo, alterando sus propiedades fisicoquímicas a lo largo del tiempo.

25 Por otro lado, dado que las siliconas son solubles en un medio orgánico apolar, la utilización de mezclas de silicona basadas en disolventes orgánicos apolares parece ser evidentemente ventajosa.

30 Sin embargo, sólo pueden utilizarse mezclas basadas en disolventes orgánicos apolares en el procedimiento "fuera de línea", dado que dichos disolventes no deben estar presentes cuando se somete la película de PET a estiramiento lateral.

De hecho, la presencia de dichos disolventes sobre la superficie de la película, a la temperatura a la que se produce el estiramiento lateral (80-110°C), crearía un grave riesgo de explosión.

35 Por ejemplo, el documento EP1174246 A da a conocer un procedimiento para la producción en línea de películas de desprendimiento recubiertas con silicona biorientadas. El recubrimiento de puede aplicarse en cualquier tipo de disolvente, tal como orgánico o agua o incluso sin disolvente, es decir libre de disolvente. El recubrimiento en línea va seguido por estiramiento y calentamiento a altas temperaturas, por ejemplo, a 230°C, mediante lo cual se ve afectado por las desventajas anteriormente mencionadas particularmente cuando se utilizan disolventes orgánicos.

40 Por tanto, la utilización de mezclas de silicona basadas en disolventes orgánicos apolares no es actualmente posible para la producción "en línea" de películas de PET tratadas con silicona, sino que se limita a la producción "fuera de línea" que, tal como se indicó anteriormente, es más inconveniente y desventajosa.

45 Por tanto, el objetivo de la presente invención es diseñar un procedimiento de proporcionar películas de PET tratadas con silicona que resuelva los problemas técnicos anteriormente mencionados, al tiempo que elimine los inconvenientes y supere las limitaciones de la técnica conocida.

50 Dentro de este objetivo, un objeto de la invención es diseñar un procedimiento de proporcionar películas de PET tratadas con silicona con el enfoque "en línea", utilizando mezclas de silicona basadas en disolventes orgánicos apolares.

55 Otro objetivo de la invención es diseñar un procedimiento para proporcionar películas de PET tratadas con silicona con el enfoque "en línea", al tiempo que se elimine el riesgo de explosión vinculado a la presencia de disolventes orgánicos apolares durante la etapa de estiramiento lateral.

60 Otro objetivo de la presente invención es diseñar un procedimiento para proporcionar películas de PET tratadas con silicona con el enfoque "en línea", utilizando materiales con una naturaleza química que sea compatible con las siliconas, para conservar la variabilidad física del producto final que está asociada con los diversos tipos de siliconas que pueden utilizarse.

Otro objetivo de la invención es diseñar un procedimiento de proporcionar películas de PET tratadas con silicona con el enfoque "en línea", en el que pueda modularse el efecto de separación de desprendimiento controlado para adhesivos de diferentes composiciones y naturalezas químicas.

65

En esencia, la presente invención pretende proporcionar un procedimiento que combine las ventajas de los enfoques “en línea” y “fuera de línea”, en particular la característica práctica de funcionamiento del primero y la posibilidad ofrecida por el segundo de utilizar mezclas de silicona basadas en disolventes orgánicos apolares.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que sea altamente fiable, fácil de implementar y de bajo coste, y que utilice los sistemas convencionales habituales.

Este objetivo y estos y otros objetos que se pondrán más claramente de manifiesto a continuación en la presente memoria se alcanzan mediante un procedimiento para preparar películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) tratadas con silicona, en el que el tratamiento con silicona se produce simultáneamente con la extrusión de las películas, que comprende las etapas siguientes:

- (i) estirar longitudinalmente una pieza colada de PET fundido;
- 15 (ii) enfriar hasta temperatura ambiente la película obtenida en la etapa (i);
- (iii) extender, sobre la película enfriada, una mezcla de silicona;
- 20 (iv) calentar la película de PET recubierta con la mezcla de silicona hasta una temperatura comprendida entre 20°C y 70°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 15 segundos;
- (v) estirar lateralmente la película de PET obtenida en la etapa (iv);
- 25 (vi) calentar la película obtenida en la etapa (v) hasta temperaturas comprendidas entre 170°C y 280°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 30 segundos;
- (vii) enfriar la película obtenida en la etapa (vi) hasta temperatura ambiente;

en el que la mezcla de silicona comprende:

- 30 (a) del 1% al 50% en peso sobre el peso total de la mezcla, de uno o más monómeros y/o uno o más prepolímeros de silicona;
- 35 (b) del 50% al 95% en peso sobre el peso total de la mezcla, de uno o más disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C;
- (c) del 0.1% al 5% en peso sobre el peso total de la mezcla, de uno o más agentes reticulantes; y
- 40 (d) de 40 a 80 ppm de platino (II) catalítico, en el que dicho platino (II) catalítico está en forma complejada.

En la presente invención, los términos “mezcla de silicona”, “mezcla de siliconas” y “mezcla que comprende siliconas” se utilizan para querer decir una disolución que comprende monómeros y/o prepolímeros de silicona disueltos en uno o más disolventes orgánicos apolares.

45 Por otro lado, con referencia a la técnica conocida, el término “mezcla acuosa” se utiliza para querer decir una disolución que comprende monómeros y/o prepolímeros de silicona disueltos en un medio acuoso.

En el contexto de la presente invención, además, los términos “estiramiento longitudinal” (o “estiramiento de MDO”) y “estiramiento lateral” (o “estiramiento de TDO” o “estiramiento transversal”) se utilizan con el significado que se les atribuye habitualmente y conocido por el experto en la materia; la dirección longitudinal y la dirección lateral (o transversal) son perpendiculares entre sí.

55 Las características y ventajas adicionales de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la siguiente descripción detallada de una forma de realización preferida, pero no exclusiva, del procedimiento según la invención y de la mezcla de silicona utilizada para el tratamiento con silicona de películas de PET.

Tal como se mencionó, la mezcla de silicona utilizada en el procedimiento de la invención comprende:

- 60 (a) uno o más monómeros y/o uno o más prepolímeros de silicona;
- (b) uno o más disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C;
- 65 (c) uno o más agentes reticulantes; y

(d) platino (II) catalítico en forma complejada.

Tal como se mencionó anteriormente, la utilización de disolventes orgánicos apolares hace posible disolver siliconas (en forma de monómeros y/o prepolímeros de silicona) de diferentes naturalezas químicas.

A título de ejemplo, entre las siliconas que pueden utilizarse en la invención, pueden mencionarse los poli-metilsiloxanos, poli-dimetilsiloxanos y múltiplos de los mismos, que presentan unas cadenas laterales de longitud comprendida entre 1 y 10 átomos de carbono, preferentemente comprendida entre 1 y 6 átomos de carbono.

Es adicionalmente preferible utilizar siliconas que presentan uno o más grupos vinilo en las cadenas laterales.

En una forma de realización preferida de la presente invención, los monómeros y/o prepolímeros de silicona pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad comprendida entre el 5% y el 30% en peso sobre el peso total de la mezcla.

Más preferentemente, los monómeros y/o prepolímeros de silicona pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad comprendida entre el 10% y el 25% en peso sobre el peso total de la mezcla.

Los monómeros y/o los prepolímeros de silicona se polimerizan *in situ* sobre la película de PET, formando una capa de polímero de silicona, adhiriéndose a la superficie de PET.

La polimerización se produce a modo de reacción de adición, en la que, tal como se conoce, los grupos de extremo de vinilo presentes en grupos variables en los monómeros y/o prepolímeros de silicona se unen a los grupos de SiH presentes en las cadenas de los agentes reticulantes.

Los agentes reticulantes (habitualmente conocidos como "reticuladores") son moléculas que pueden formar enlaces entre diferentes cadenas lineales de las siliconas (o entre diferentes puntos de la misma cadena), con la formación de un polímero que presenta una estructura "de red".

La naturaleza de los agentes reticulantes, que es variable basándose en el tipo de monómeros y/o prepolímeros de silicona utilizados, la conoce el experto en el sector de polímeros de silicona.

Como ejemplos de agentes reticulantes, pueden mencionarse el metilsilano y múltiples estructuras del mismo.

En una forma de realización de la invención, es posible utilizar reticuladores escasamente reactivos, es decir, tal como conoce el experto en la materia, reticuladores que presentan un alto contenido en porcentaje de grupos de SiH escasamente accesibles; ejemplos de dichos agentes reticulantes son los comercialmente disponibles con los nombres Wacker® V24 o Wacker® V88.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes reticulantes pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total comprendida entre el 0.5% y el 2.5% en peso sobre el peso total de la mezcla.

Los disolventes orgánicos apolares presentes en la mezcla utilizada en la invención se seleccionan de los que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C.

En una forma de realización preferida, tales disolventes orgánicos apolares pueden seleccionarse independientemente de entre el grupo constituido por hidrocarburos aromáticos que presentan de 6 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, alcanos de cadena lineal o ramificada que presentan de 6 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, cetonas de cadena lineal o ramificada que presentan de 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 4 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferida, el disolvente orgánico apolar puede ser heptano. En otra forma de realización preferida, el disolvente orgánico apolar puede ser metil etil cetona.

En otra forma de realización preferida, el disolvente orgánico apolar puede ser una mezcla de heptano y metil etil cetona.

En una forma de realización preferida de la invención, los disolventes orgánicos apolares pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total comprendida entre el 70% y el 90% en peso sobre el peso total de la mezcla.

Según el procedimiento de la invención, después de la etapa de extender la mezcla de silicona, se somete la película de PET a una temperatura comprendida entre 20°C y 70°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 15 segundos.

En estas condiciones de temperatura y tiempo, los disolventes orgánicos apolares se evaporan a partir de la mezcla de silicona extendida sobre la película de PET, previniendo, al hacer esto, que se produzcan explosiones peligrosas en la etapa posterior de estiramiento lateral, que se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 80°C y 110°C.

5 El papel del platino (II) catalítico en forma complejada presente en la mezcla de silicona es actuar como catalizador de la reacción de adición que conduce a la polimerización de las siliconas.

El platino (II) es activo en la catálisis; sin embargo, lleva a cabo su acción en forma complejada, dado que los complejos hacen que sea estable en la mezcla.

10 Por tanto, en el contexto de la presente invención el término "catalizador" se utiliza para hacer referencia a platino (II) en forma complejada, es decir, a complejos de platino (II).

15 Además, debe entenderse que las cantidades de platino (II) indicadas en ppm se refieren a platino (II) catalítico, es decir, a la forma activa, sin tener en cuenta los complejos.

Preferentemente, los complejos de platino (II) pueden seleccionarse de los que son solubles en los disolventes utilizados en la mezcla.

20 Preferentemente, además, tales complejos de platino (II) pueden seleccionarse de los que están libres de aminas y sulfuros.

Los complejos de platino (II) son inactivos a temperaturas inferiores a 50°C, mientras que llevan a cabo su actividad catalítica a temperaturas comprendidas entre 50°C y 120°C.

25 El platino (II) catalítico puede estar preferentemente presente en la mezcla de silicona (en forma de complejos, tal como se explicó anteriormente) en cantidades comprendidas entre 40 ppm y 60 ppm.

30 Más preferentemente, puede estar presente en la mezcla de silicona en una cantidad igual a 60 ppm.

En una forma de realización de la presente invención, la mezcla de silicona puede comprender además uno o más inhibidores del platino (II) catalítico en forma complejada, en una cantidad total igual o inferior al 20% en peso sobre el peso total de la mezcla de silicona.

35 La presencia de inhibidores de complejos del platino (II) ofrece otra ventaja a nivel práctico, al contribuir a prevenir la polimerización de los monómeros y/o prepolímeros de silicona hasta el final de la etapa de estiramiento lateral.

40 De hecho, el calentamiento de la película de PET recubierta con la mezcla de silicona hasta la temperatura de 80-110°C con el fin de proporcionar el estiramiento lateral activa los complejos de platino (II), iniciando por tanto la reacción de polimerización.

45 Sin embargo, es aconsejable prevenir que se produzca la polimerización antes del estiramiento lateral, con el fin de prevenir que la acción mecánica de tensado de la película de PET provoque la rotura de la capa de silicona polimerizada, y por tanto rígida, pegada a la superficie de la película.

De hecho, dichas roturas dejarían zonas de superficie de la película de PET no cubiertas por silicona y por tanto no activas en el desprendimiento de adhesivos, lo cual es la tarea para la que está prevista la película.

50 Con el fin de superar este problema, es posible utilizar cantidades reducidas de platino (II) catalítico (no mayores de 80 ppm) en la mezcla de silicona, o añadir inhibidores de complejos de platino (II) a la mezcla de silicona.

Los inhibidores de complejos de platino (II) son moléculas que pueden interaccionar con dichos complejos, haciendo que no sean reactivos frente a reactivos y por tanto inactivos en la polimerización.

55 Por tanto, en presencia de dichos inhibidores, se inhibe sustancialmente la polimerización de siliconas.

Los inhibidores utilizados en la mezcla de silicona presentan la característica de evaporarse a temperaturas comprendidas entre 100°C y 110°C.

60 Por tanto, a las temperaturas previstas para el estiramiento lateral (80-110°C), los inhibidores comienzan a evaporarse, dejando la mezcla y dejando los complejos de platino (II) en forma activa: en dichas condiciones se inicia la reacción de polimerización.

65 En una forma de realización preferida, los inhibidores de complejos de platino (II) pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total que es igual o inferior al 10% en peso sobre el peso total de la mezcla de silicona. En una forma de realización incluso más preferida, dichos inhibidores pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total que es igual o inferior al 5% en peso sobre el peso total de la mezcla de silicona.

En otra forma de realización preferida, los inhibidores utilizados en la presente invención pueden ser ésteres de ácidos orgánicos, más preferentemente ésteres de maleato.

5 Cuando la mezcla de silicona comprende dicho uno o más inhibidores de complejos de platino (II), puede aumentarse la cantidad total de platino (II) catalítico presente en la mezcla, hasta un máximo de 120 ppm.

Tal como se mencionó, la alternativa a la adición de los inhibidores de complejos de platino (II) en la mezcla de silicona es la utilización de una cantidad de platino (II) catalítico no mayor de 80 ppm.

10 En una forma de realización en la que mezcla de silicona no comprende inhibidores de complejos de platino (II), además de utilizar platino (II) catalítico en una cantidad que no supera 80 ppm, es posible utilizar reticuladores escasamente reactivos, tales como Wacker® V24 o Wacker® V88.

15 En una forma de realización preferida, es posible utilizar el reticulador Wacker® V24 con una cantidad de platino (II) catalítico de 65 ppm como máximo.

En otra forma de realización preferida, es posible utilizar el reticulador Wacker® V88 con una cantidad de platino (II) catalítico de 60 ppm como máximo, más preferentemente de 50 ppm como máximo.

20 En ambos casos descritos, tanto en presencia como en ausencia de los inhibidores de complejos de platino (II), las cantidades de platino (II) catalítico utilizadas en la presente invención son inferiores a las habitualmente utilizadas en el estado de la técnica con el fin de obtener una polimerización completa de los monómeros y/o prepolímeros de silicona (es decir 100-150 ppm, normalmente 120 ppm).

25 Esto depende del hecho de que la polimerización completa de las siliconas se produce en la etapa de estabilización térmica del PET, en la que las temperaturas operativas están comprendidas entre 170°C y 280°C.

30 Dado que las altas temperaturas, tal como se conoce, aumentan la velocidad de la reacción de polimerización, puede reducirse la cantidad de catalizador utilizada, con la consiguiente ventaja en cuanto a ahorros.

Además de los componentes mencionados y comentados anteriormente, la mezcla de silicona también puede comprender opcionalmente uno o más promotores de la adhesión, es decir moléculas que pueden modificar la capacidad de separación de la silicona después de la polimerización.

35 Los promotores de la adhesión utilizados en la invención son aditivos de silicona tales como, por ejemplo, metoxi-siloxanos, metoxi-silanos, silanos funcionalizados, acetilsiloxanos y mezclas de los mismos.

40 En una forma de realización preferida de la invención, los promotores de la adhesión pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad igual o inferior al 5% en peso sobre el peso total de la mezcla. Más preferentemente, los promotores de la adhesión pueden estar presentes en la mezcla de silicona en una cantidad igual o inferior al 2.5% en peso sobre el peso total de la mezcla.

Por tanto, en resumen, el procedimiento de la invención está comprendido en las siguientes etapas:

45 (i) estirar longitudinalmente una pieza colada de PET fundido: al final de esta etapa se obtiene una película que se ha estirado en la dirección longitudinal;

50 (ii) enfriar hasta temperatura ambiente la película longitudinalmente estirada obtenida en la etapa (i);

(iii) extender, sobre la película enfriada, una mezcla de silicona que comprende: (a) uno o más monómeros y/o uno o más prepolímeros de silicona, (b) uno o más disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C, (c) uno o más agentes reticulantes, (d) platino (II) catalítico en forma complejada;

55 (iv) calentar la película de PET recubierta con la mezcla de silicona hasta una temperatura comprendida entre 20°C y 70°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 15 segundos: esta etapa retira los disolventes orgánicos apolares antes del estiramiento lateral, que requiere temperaturas a las que dichos disolventes pueden explotar;

60 (v) estirar lateralmente (perpendicular al estiramiento longitudinal): al final de esta etapa se obtiene una película siliconada que se ha estirado tanto en la dirección longitudinal como en la dirección lateral. Durante esta etapa se activan los catalizadores;

65 (vi) llevar la película obtenida en la etapa (iv) hasta temperaturas comprendidas entre 170°C y 280°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 30 segundos: en esta etapa se completa la polimerización de las

siliconas y, simultáneamente, se cristaliza el PET, volviéndose térmicamente estable;

(vii) enfriar la película térmicamente estabilizada hasta temperatura ambiente.

5 Aunque algunas aplicaciones particulares de películas tratadas con silicona pueden requerir una extensión de mezcla de silicona en una cantidad comprendida entre 0.15 y 10 g/m² de película, habitualmente la mezcla de silicona se extiende sobre la superficie de la película de PET longitudinalmente estirada en una cantidad comprendida entre 4 y 6 g/m² de película. La extensión de dicha cantidad de mezcla reciente obtendrá un gramaje máximo de la capa de siliconas después del secado que está comprendido entre 0.3 y 1.2 g/m² de película.

10 Sin embargo, el estiramiento lateral conlleva un alargamiento transversal de la película, con respecto a las dimensiones originales, de aproximadamente 3.3 veces y una reducción de aproximadamente 3.3 veces tanto del grosor de la película de PET como del grosor de la capa de siliconas aplicada.

15 Por tanto, el gramaje máximo de la capa de siliconas en el producto final, después del estiramiento lateral, está comprendido entre 0.1 y 0.4 g/m² de película.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo utilizando los sistemas habitualmente conocidos y utilizados en el estado de la técnica para la extrusión de películas de PET y la extensión sobre las mismas de mezclas de silicona: por ejemplo, la extensión de la mezcla de silicona puede llevarse a cabo con un cilindro de rotograbado, con un volumen específico del cilindro de extensión comprendido entre 6 y 30 g/cm³, preferentemente comprendido entre 6 y 15.5 g/cm³, e incluso más preferentemente comprendido entre 8.5 y 15.5 g/cm³.

20 En la práctica, se ha encontrado que el procedimiento de la invención alcanza completamente el objetivo y los objetos establecidos. En particular, el procedimiento de la invención hace posible preparar películas de PET tratadas con silicona "en línea" que presentan diferentes propiedades fisicoquímicas según la naturaleza de las siliconas utilizadas, una característica importante con el fin de obtener el desprendimiento controlado deseado para cada tipo de adhesivo.

25 Este resultado se obtiene gracias a la utilización de disolventes orgánicos apolares en la mezcla de silicona, que pueden solubilizar siliconas (en forma de monómeros y/o prepolímeros de silicona) de diferentes tipos químicos (por tanto, que presentan diferentes propiedades fisicoquímicas).

30 A su vez, la utilización de disolventes orgánicos apolares se hace posible al proporcionar una etapa de calentar la película de PET recubierta con la mezcla de silicona hasta una temperatura de 20-70°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 15 segundos, en combinación con una elección adecuada de disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C.

35 Además, el procedimiento de la presente invención es ventajoso ya que, al llevar a cabo el tratamiento con silicona "en línea", garantiza que la etapa de tratamiento con silicona se produce antes de la etapa de estiramiento lateral (por tanto, antes de la estabilización térmica de la película).

40 El hecho de que la película se someta a estabilización térmica después de haberse siliconado garantiza un mejor anclaje de la capa de siliconas a la superficie de PET.

45 Además, dado que el estiramiento lateral triplica las dimensiones laterales de la película, aplicar la mezcla de silicona sobre la película antes de dicha etapa (que es lo que se produce en el enfoque "en línea") ofrece una ventaja indiscutible en cuanto a la rapidez y facilidad de aplicación, ya que hace posible trabajar sobre un soporte más pequeño.

50 El procedimiento, concebido de este modo, es susceptible de numerosas modificaciones y variaciones, todas ellas comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, todos los detalles pueden sustituirse por otros elementos equivalentes, cuya correspondencia la conoce el experto en la materia.

55 **Ejemplos:**

A continuación, en la presente memoria se facilitan dos ejemplos del procedimiento de tratamiento con silicona "en línea" según la invención.

60

Características del procedimiento	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Sistema de extensión	Cilindro de rotograbado	Cilindro de rotograbado
Volumen específico del cilindro de extensión	9 g/cm ³	9 g/cm ³
Velocidad lineal	200 m/min	200 m/min

ES 2 774 454 T3

Características del procedimiento	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Velocidad de rotograbado	200/250 m/min	200/200 m/min
Tipo de rotación del cilindro de extensión	Mismo sentido de rotación con respecto al sentido de desplazamiento de la película	Mismo sentido de rotación con respecto al sentido de desplazamiento de la película
Tratamiento de superficie de la película antes de la extensión	Tratamiento de corona	Tratamiento de corona

Características de la mezcla de silicona	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Heptano	30 kg	40 kg
Alcohol isopropílico	2 kg	2 kg
Metil etil cetona	6 kg	8 kg
Promotor de la adhesión Wacker® Dehesive® 953	18.1 kg	18.1 kg
Promotor de la adhesión HF 86	0.2 kg	0.2 kg
Reticulador Wacker® V88	0.095 kg	0.095 kg
Complejo de platino (II) Wacker® catalizador OL	0.060 kg	0.046 kg
Inhibidor de complejo de platino (II) (maleato de etoxipropilo)	0.09 kg	0 kg
Compuesto seco (con respecto a los disolventes)	17.8% p/p	14.7% p/p
Platino (II) catalítico (active)	66 ppm	50 ppm
Gramaje del depósito reciente de mezcla de silicona	4.10 g/m ²	3.88 g/m ²
Gramaje de la capa de silicona seca	0.73 g/m ²	0.57 g/m ²

Las dos formulaciones facilitadas para los fines de ejemplo para la mezcla de silicona presentan las características fisicoquímicas descritas en el texto de la presente solicitud.

5 El reticulador (del tipo Wacker® V88) presenta un contenido activo de grupos de SiH comprendido entre 1.2 y 1.45 y una cinética de reacción rápida en promedio en la unión a los grupos vinilo presentes en los monómeros y/o prepolímeros de silicona.

10 La concentración de platino (II) catalítico es decididamente inferior a los 120 ppm normalmente utilizados durante reacciones de polimerización convencionales.

15 Además, el sistema de extensión con cilindro de rotograbado hace posible aplicar una silicona más tarde sobre la película de PET longitudinalmente estirada, cuyo gramaje después del secado (es decir, en seco) está comprendido entre 0.5 y 0.8 g/m².

20 Una vez que también se ha realizado el estiramiento lateral, la película de PET resultante presentará un recubrimiento de silicona cuyo gramaje está comprendido entre 0.15 y 0.3 g/m², valores ideales para las aplicaciones para las que están destinadas las películas tratadas con silicona preparadas con el procedimiento de la invención.

Para que una película de PET siliconada presente capacidades de separación estables a partir de soportes de adhesivo, la capa de silicona debe presentar de hecho un grosor comprendido entre 0.05 y 0.5 g/m².

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) tratadas con silicona, en las que el tratamiento con silicona se produce simultáneamente con la extrusión de las películas, que comprende las etapas siguientes:

- (i) estirar longitudinalmente una pieza colada de PET fundido;
- (ii) enfriar hasta temperatura ambiente la película obtenida en la etapa (i);
- (iii) extender, sobre la película enfriada, una mezcla de silicona;
- (iv) calentar la película de PET recubierta con la mezcla de silicona hasta una temperatura comprendida entre 20°C y 70°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 15 segundos;
- (v) estirar lateralmente la película de PET obtenida en la etapa (iv);
- (vi) calentar la película obtenida en la etapa (v) hasta temperaturas comprendidas entre 170°C y 280°C durante un tiempo comprendido entre 3 y 30 segundos;
- (vii) enfriar la película obtenida en la etapa (vi) hasta temperatura ambiente;

en el que la mezcla de silicona comprende:

- (a) del 1% al 50% en peso sobre el peso total de la mezcla, de uno o más monómeros y/o uno o más prepolímeros de silicona;
- (b) del 50% al 95% en peso sobre el peso total de la mezcla, de uno o más disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C;
- (c) del 0.1% al 5% en peso sobre el peso total de la mezcla, de uno o más agentes reticulantes; y
- (d) de 40 a 80 ppm de platino (II) catalítico, en el que dicho platino (II) catalítico está en forma complejada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho uno o más monómeros y/o uno o más prepolímeros de silicona presentes en la mezcla de silicona se seleccionan independientemente de entre el grupo constituido por metilsiloxanos, dimetilsiloxanos y múltiplos de los mismos, con cadenas laterales de longitud comprendida entre 1 y 10 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho uno o más monómeros y/o dicho uno o más prepolímeros de silicona presentes en la mezcla de silicona presentan uno o más grupos vinilo en las cadenas laterales.

4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho uno o más disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C, presentes en la mezcla de silicona se seleccionan independientemente de entre el grupo constituido por hidrocarburos aromáticos que presentan entre 6 y 15 átomos de carbono, alcanos de cadena lineal o ramificada que presentan entre 6 y 15 átomos de carbono, cetonas de cadena lineal o ramificada que presentan entre 3 y 6 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el disolvente orgánico apolar que presenta un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C, presente en la mezcla de silicona se selecciona de entre el grupo constituido por heptano, metil etil cetona y una mezcla de heptano y metil etil cetona.

6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho uno o más monómeros y/o dicho uno o más prepolímeros de silicona están presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total comprendida entre el 5% y el 30% en peso sobre el peso total de la mezcla.

7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho uno o más disolventes orgánicos apolares que presentan un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 120°C y una presión de vapor comprendida entre 2 y 30 kPa, medida a 20°C, están presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total comprendida entre el 70% y el 90% en peso sobre el peso total de la mezcla.

8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho uno o más agentes

reticulantes están presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total comprendida entre el 0.5% y el 2.5% en peso sobre el peso total de la mezcla.

5 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de silicona comprende además uno o más inhibidores de platino (II) catalítico en forma complejada, en una cantidad total igual o inferior al 20% en peso sobre el peso total de la mezcla.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho uno o más inhibidores de platino (II) catalítico en forma complejada están presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total igual o inferior al 10% en peso sobre el peso total de la mezcla.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que dicho uno o más inhibidores de platino (II) catalítico en forma complejada se seleccionan independientemente de entre el grupo constituido por ésteres de ácidos orgánicos.

12. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la mezcla de silicona comprende platino (II) catalítico en forma complejada hasta un máximo de 120 ppm.

20 13. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de silicona comprende asimismo uno o más promotores de la adhesión.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho uno o más promotores de la adhesión son aditivos de silicona seleccionados independientemente de entre el grupo constituido por metoxi-siloxanos, metoxi-silanos, silanos funcionalizados, acetilsiloxanos y mezclas de los mismos.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que los promotores de la adhesión están presentes en la mezcla de silicona en una cantidad total igual o inferior al 5% en peso sobre el peso total de la mezcla.