

759793
3. 1971A

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: SC 4414.

Int. Cl. C08G/009D

Memoria Descriptiva

sobre:

Perfeccionamientos en la producción de composicio-
nes organosilícicas.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, resi-
dente en 22 avenue Montaigne, 75360 PARIS CEDEX 08,
Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto unos
perfeccionamientos en la obtención de composiciones
organosilícicas utilizables para hacer fuertemente
antiadherentes, frente a sustancias adherentes o vis-
5 cosas, materiales planos celulósicos o sintéticos,

adquiriéndose la antiadherencia desde el final del secado de las composiciones organosilícicas depositadas en capas delgadas sobre los materiales a tratar.

5 Se conocen numerosas composiciones organosilícicas que comunican, tras secado, un carácter antiadherente a materiales planos tales como los diversos tipos de papel, hojas y películas de materia plástica (patentes francesas 1 294 239, 1 443 657, 1 446 021, 1 494 615, 1 595 718, solicitudes francesas 2 026 131, 2 133 888, patente belga 786 300, patente americana 3 532 766).

10 Sin embargo las características buscadas de antiadherencia no son siempre adquiridas desde el final del secado de las composiciones depositadas sobre los materiales precisados. Cuando estas características no se obtienen, entonces es indispensable almacenar los materiales enlucidos durante un tiempo que puede sobrepasar una semana, en el transcurso de este almacenaje una mejora de la antiadherencia tiene lugar generalmente y ésta alcanza finalmente un valor máximo que no evolucionará prácticamente más. Este proceso no es evidentemente muy interesante debido a que es preciso prever grandes superficies para el almacenamiento de los materiales.

15 La presente invención tiene por objeto remediar este inconveniente, y a este efecto propone nuevas composiciones organosilícicas obtenidas por mezcla de los ingredientes siguientes: (las partes y los porcentajes están expresados en peso).

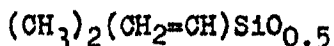
20 A/100 partes de polímeros dimetilpolisiloxánicos elegidos de entre

30 1) las gomas alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxáni-

cas de viscosidad de al menos 1 millón de cPo a 25°C.

ii) las mezclas que contienen al menos 75 % de las gomas precedentes y como máximo 25 % de polímeros dimetilpolisiloxánicos lineales y cíclicos, de bajo peso molecular, que acompañan a estas gomas durante la preparación de ésta por polimerización de dimetilciclopolisiloxanos por medio de catalizadores alcalinos ó ácidos.

iii) las mezclas que contienen 60 a 90 % de aceites alfa-omega-dihidroxi dimetilpolisiloxánicos, de viscosidad comprendida entre 300 cPo a 25°C y 900.000 cPo a 25°C y 40 a 10 % de gomas alfa-omega bis(triorganosiloxi) dimetilpolisiloxánicas de viscosidad de al menos 1 millón de cPo a 25°C, bloqueadas en las extremidades de su cadena por motivos elegidos de entre los de fórmulas $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ y

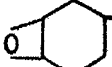


B/ 0 a 10 partes de aceites metilhidrogenopolisiloxánicos de fórmula general $F_1 (CH_3)_3SiO \left[Si(CH_3)_2O \right]_x \left[SiH(CH_3)O \right]_y Si(CH_3)_3$ en la que x es cero o representa un número cualquiera de como máximo 30 e y representa un número cualquiera que va de 5 a 90.

C/ 2 a 10 partes de un sistema reticulante.

D/ 0,5 a 5 partes de catalizadores elegidos de entre los derivados orgánicos del estaño y los polímeros con encadenamientos $\rightleftharpoons Ti-O-Sn \leftarrow$.

E/ 0,05 a 2 partes de epoxisilanos elegidos del grupo constituido por los de fórmula $F_2 (R''CH-CH(CH_2O)_cQ-SiR_a(OR')_{3-a})$

y de fórmula F_3  $(CH_2)_b SiR_a(OR')_{3-a}$ en las que el

símbolo R representa un grupo alquilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo, el símbolo R' representa un grupo alquilo que contenga de 1 a 3 átomos de carbono, el

grupo metoxietilo; el símbolo R" representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contenga de 1 a 3 átomos de carbono, el símbolo Q representa un radical alquileo que tenga de 1 a 10 átomos de carbono, el símbolo a representa 0 ó 1; el símbolo b representa 0 ó 2; el símbolo c representa 0 ó 1. F/ 500 a 2500 partes de disolventes orgánicos.

Estas composiciones se caracterizan porque el sistema reticulante C está constituido 1/ de 70 a 95 % de uno o varios compuestos organosilícicos, que tengan al menos 3 grupos aciloxilos enlazados a uno o varios átomos de silicio, elegidos de entre los silanos de fórmula $F_4 \text{RSi(OCOR")}_3$, los disilanos, disiloxanos y disililalcanos de fórmula $F_5 (\text{R"COO})_{3-d} \text{R}_d \text{Si(X)}_f \text{SiR}_d (\text{OCOR"})_{3-d}$, fórmulas en las que los símbolos R y R" tienen el significado anteriormente indicado, el símbolo X representa un átomo de oxígeno o el radical alquileo $-(\text{CH}_2)_h-$, los símbolos d y d', idénticos o diferentes, representan cero, 1 ó 2, la suma $d + d'$ es 2 ó 3, el símbolo f representa cero ó 1 y el símbolo h representa 2 ó 4 y 2/ de 5 a 30 % de una o varias hexaalcoximetilmelamina, teniendo el grupo alcóxilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Como acaba de indicarse los polímeros dimetilpolisiloxánicos A pueden elegirse de entre las gomas 1) alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicas de viscosidad de al menos 1 millón de cPo a 25°C; estas gomas están constituidas principalmente por motivos de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, sin embargo la presencia de motivos de fórmulas $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ y/o $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ no se excluye a razón de como máximo 2 % en número. Las técnicas de fabricación de estas gomas son bien conocidas, preferentemente se utiliza la que consiste, en una primera fase, en polimerizar dimetilciclopolisiloxanos por medio de una can

5 tidad catalítica de un agente alcalino o ácido y a continua-
ción tratar los polimerizatos con cantidades calculadas de
agua (patentes francesas 1 134 005, 1 198 749, 1 226 745).
A continuación, en una segunda fase, se aislan estas gomas
eliminando, a una temperatura en general superior a 100°C y
10 bajo una presión de preferencia inferior a la presión atmos-
férica, los dimetilciclopolisiloxanos de partida que equili-
bran la reacción de polimerización así como los restantes po-
límeros de peso molecular mayor formados durante esta reac-
ción. El conjunto de estos polímeros dimetilpolisiloxánicos
volátiles, de estructuras lineales y cíclicas, que represen-
tan como máximo el 25 % de los polimerisatos. Se recomienda
antes de destilar los productos volátiles de neutralizar el
agente alcalino o ácido utilizado como catalizador de polime-
15 rización. Las gomas así preparadas tienen viscosidades varia-
bles que se extienden de 1 millón de cPo a 25°C a aproxima-
mente 80 millones de cPo a 25°C.

Los polímeros dimetilpolisiloxánicos A pueden ele-
girse igualmente de entre las mezclas ii) constituidas de al
20 menos 75 % de las gomas precedentes y de como máximo 25 % de
los polímeros dimetilpolisiloxánicos lineales y cíclicos, de
bajo peso molecular, que acaban de describirse. Para obtener
tales mezclas basta pues detenerse en la primera fase de pre-
paración de las gomas alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxá-
25 nicas. La presencia de polímeros volátiles no es un inconve-
niente, facilita en efecto la disolución de las gomas durante
la preparación de las composiciones según la presente inven-
ción.

Los polímeros dimetilpolisiloxánicos A pueden elegirse
30 también de entre las mezclas ii) constituidas por 60 a 90 %

de aceites alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicos de viscosidad que va de 300 cPo a 25°C hasta 900.000 cPo a 25°C y de 40 a 10 % de gomas alfa-omega bis(triorganosiloxi)dimetilpolisiloxánicas de viscosidad de al menos 1 millón de cPo a 25°C. Los aceites alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicos, que entran en estas mezclas, pueden prepararse según los procedimientos indicados para la preparación de las gomas alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicas precitadas aumentando sin embargo las cantidades de agua añadidas a los polimerisatos. Por el contrario para la preparación de las gomas alfa-omega bis(triorganosiloxi)dimetilpolisiloxánicas, además de los constituyentes de las mezclas, la adición de agua es inútil y se reemplaza por la de dimetilpolisiloxanos de bajo peso molecular bloqueados por motivos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ y/o $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0,5}$, en particular pueden utilizarse los dimetilpolisiloxanos que respondan a las fórmulas $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{OSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2$, el símbolo v representa un número cualquiera que no sobrepase en general 40. Estas gomas tienen viscosidades que se escalonan de 1 millón de cPo a 25°C hasta al menos 80 millones de cPo a 25°C.

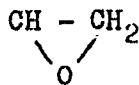
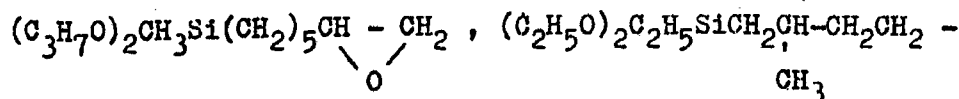
Los aceites metilhidrogenopolisiloxánicos B, utilizados a razón de como máximo 10 partes, preferentes 8 partes, por cada 100 partes de polímeros dimetilpolisiloxánicos A tienen una viscosidad poco elevada que se sitúa, según los valores de x e y de la fórmula F₁, sensiblemente en el intervalo de 5 a 110 cPo a 25°C. Sus técnicas de preparación estan ahora a punto, una de las más utilizadas consiste, en un primer tiempo, en cohidrolizar mezclas constituidas por clo-

rosilanos de fórmulas $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ y $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ o de clorosilanos de fórmulas $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ y $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, las proporciones molares de los clorosilanos se calculan de forma que los números x e y permanezcan en los intervalos previstos es decir para x 0 a 30 y para y 5 a 90. La cohidrolisis va seguida a continuación de un reagrupamiento del cohidrolita en presencia de un agente alcalino o ácido.

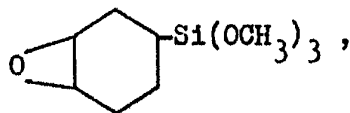
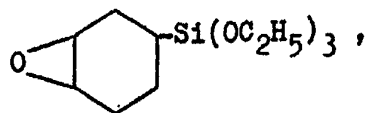
Los catalizadores D utilizados a razón de 0,5 a 5 partes, preferentemente 0,7 a 4,5 partes, por cada 100 partes de polímeros dimetilpolisiloxánicos A se eligen de entre:

- los derivados orgánicos del estaño que comprenden 1) las sales de organoestaño de ácidos mono o policarboxílicos tales como el dilaurato de dibutilestaño o de dioctilestaño, el di(etil-2 hexanoato) de dibutilestaño o de dioctilestaño, el diacetato de dibutilestaño o de dioctilestaño, el etil-2 hexanoato de tributilestaño, el acetato de tributilestaño, el laurato de tributilestaño, el succinato de dibutilestaño, el maleato de dioctilestaño; 2) los compuestos de fórmula $\text{T}_2\text{Sn}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COOT})_2$ en la que los símbolos T, idénticos o diferentes representan radicales alquilo que tengan de 3 a 20 átomos de carbono, tales como los radicales propilo, butilo, hexilo, octilo, isooctilo, decilo, dodecilo, octadecilo. A título ilustrativo estos compuestos pueden responder a las fórmulas $(n\cdot\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOiso-C}_8\text{H}_{17})_2$ y $(n\cdot\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOiso-C}_8\text{H}_{17})_2$. La preparación de tales compuestos figura por ejemplo en la patente canadiense 846 201 y en las patentes francesas 1 477 892 y 1 488 631.

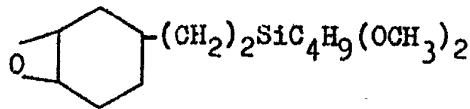
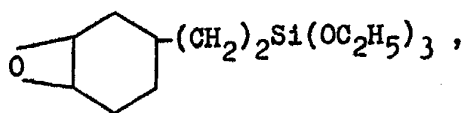
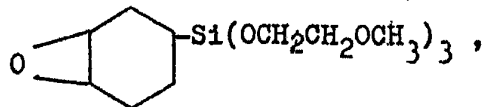
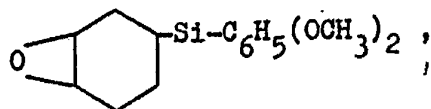
- los polímeros con encadenamientos >Ti-O-Sn< preparados por reacción de titanatos de alquilo (el radical alquilo tiene de 3 a 10 átomos de carbono) con las sales de organoestaño



5



10



15

Los modos de preparación y las características de estos epoxisilanos están ampliamente descritos en la literatura química en particular en las patentes francesas 1 185 009, 1 526 231, 1 548 971.

20

Los disolventes orgánicos F utilizados a razón de 500 a 2500 partes, preferentemente 600 a 2300 partes, por cada 100 partes de polímeros dimetilpolisiloxánicos A pueden elegirse del grupo constituido:

25

- por alcanos y cicloalcanos halogenados o no, tales como el hexano, el heptano, el octano, el decano, el dodecano, el ciclopentano, el ciclohexano, el metilciclohexano, las fracciones del petróleo que contengan compuestos parafínicos y/o cicloparafínicos, el percloroetileno, el tricloroetileno, el dicloro-1,2 etano.

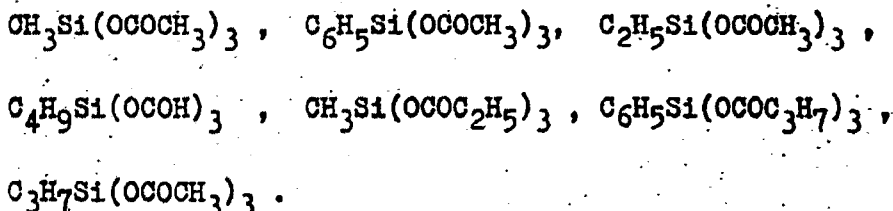
30

- los hidrocarburos aromáticos halogenados o no tales como el tolueno, el xileno, el cumeno, la tetralina, el clorobenceno, el ortodíclorobenceno.

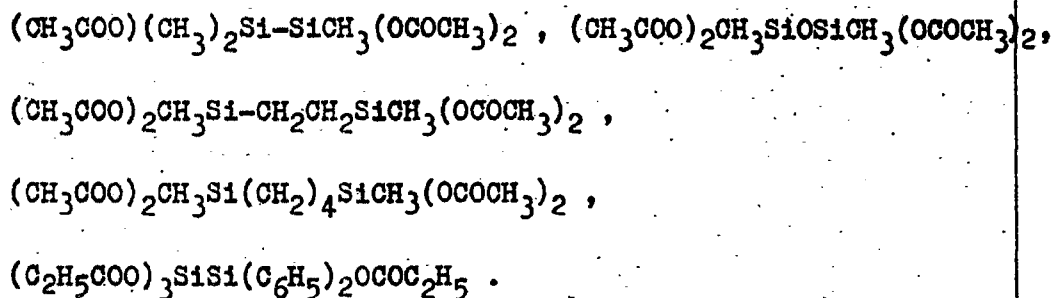
- las cetonas alifáticas tales como la metiletilcetona, la metilisopropilcetona, la metilisobutilcetona.
- los ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos tales como el acetato de etilo, el acetato de butilo.

5 El sistema reticulante C, que caracteriza la invención, se utiliza a razón de 2 a 10 partes, preferentemente 2,5 a 9 partes, por cada 100 partes de polímeros dimetilpolisiloxánicos A; contiene dos tipos de constituyentes a saber 70 a 95 % de uno o varios compuestos organosilícicos que ten
10 gan al menos 3 agrupamientos aciloxilos enlazados a uno o varios átomos de silicio, estos compuestos se eligen de entre los silanos de fórmula F_4 precitada, los disiloxanos, los disilanos y disililalcanos de fórmula F_5 igualmente precitada y 5 a 30 % en peso de una o varias hexaalcoximetilmelaminas.

15 Como ejemplos concretos de compuestos organosilícicos de fórmula F_4 pueden citarse los de fórmulas

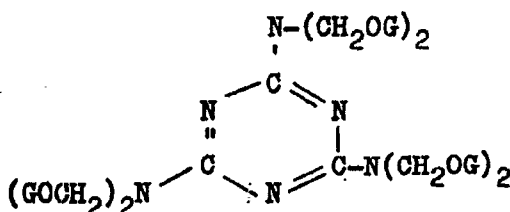


20 Como ejemplos concretos de compuestos organosilícicos que responden a la fórmula F_5 , pueden citarse los de fórmulas



Estos compuestos organosilícicos estan descritos en la literatura química y figuran más precisamente en las patentes francesas 1 137 495, 1 353 781, 1 603 490.

Las hexaalcoximetilmelaminas, otro tipo de los constituyentes del sistema reticulante C responden a la fórmula general:



en la que los símbolos G, idénticos o diferentes, representan grupos metilo, etilo, propilo, butilo.

15 A título ilustrativo de melaminas utilizables en las composiciones de la invención pueden mencionarse la hexametoximetilmelamina, la tetrametoxidietoximetilmelamina, la tetrametoxidibutoximetilmelamina, la hexaetoximetilmelamina.

20 Estos compuestos nitrogenados, disponibles en el mercado, son fácilmente preparados por reacción de la hexametilolmelamina con un exceso de un alcohol o de una mezcla de alcoholes que tengan de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de un ácido, esta técnica de preparación figura en particular en la patente americana 2 847 388.

25 La preparación de las composiciones de la invención puede realizarse por simple mezcla, a la temperatura ambiente, de los derivados constituyentes A, B, C, D, E, F sin orden preferente de incorporación; sin embargo es juicioso, para llegar mas rápidamente a soluciones homogéneas, estables
30 al almacenamiento, disolver los polímeros dimetilpolisiloxá-

nicos A y metilhidrogenopolisiloxánicos B en la totalidad o en una fracción importante de los disolventes F, añadir a continuación separadamente o en forma de mezclas, (estas mezclas pueden estar en solución en una fracción menor de los disolventes F) los catalizadores D, los epoxisilanos E, y las hexaalcoximetilmelaminas. A las soluciones así obtenidas se añaden finalmente los compuestos organosilícicos con agrupamientos aciloxilos. Este proceso puede mejorarse preparando de antemano por una parte soluciones de los polímeros A y B en una fracción apropiada de los disolventes F y por otra parte soluciones de los catalizadores D, de los epoxisilanos E y de las hexaalcoximetilmelaminas en la fracción restante de los disolventes F. En el momento del empleo de estos dos tipos de soluciones son mezcladas en proporciones adecuadas y a continuación se añaden cantidades calculadas de los compuestos organosilícicos con agrupamientos aciloxilos.

Las composiciones según la invención son estables varias horas en un recipiente abierto abandonado al aire ambiente, además son poco sensibles a las impurezas que están presentes frecuentemente en las cubetas de enlucido, como los residuos de entartrado, las partículas gelificadas procedentes del endurecimiento de composiciones más antiguas.

Estas composiciones pueden aplicarse por medio de los dispositivos utilizados sobre las máquinas industriales de enlucido del papel tales como el cilindro grabado mil puntos, el sistema denominado "Reverse Roll". Una vez depositadas sobre los soportes las composiciones se secan y se endurecen en algunos segundos por circulación a través de hornos-túnel calentados hacia 60-210°C.

El tiempo de paso por estos hornos varía general-

mente de 2 a 30 s y es función, para una longitud dada de los hornos, de la velocidad a la cual circulen los soportes enlucidos (esta velocidad puede sobrepasar 200 metros por minuto). Generalmente un soporte constituido por materiales celulósicos pasará más rápidamente (por ejemplo a la velocidad de 3 m/segundo para una temperatura superior a 140°C) que un soporte a base de materia plástica, en efecto este último no puede sufrir la acción de temperaturas elevadas y será pues sometido a una temperatura más baja pero durante una duración más larga, por ejemplo pasará a la velocidad de 0,75 m/segundo para una temperatura del orden de 80°C.

Las cantidades de composiciones depositadas sobre los soportes son variables y se escalonan frecuentemente entre 3 y 30 g/m², dependen del contenido en compuestos organosilícicos de las composiciones, de la naturaleza de los soportes a tratar y de las propiedades antiadherentes buscadas. Así las cantidades depositadas sobre los soportes no porosos son generalmente pequeñas, no sobrepasan apenas 15 g/m² (entre estos soportes pueden citarse los papeles muy refinados tratados por carboximetilcelulosa, las hojas de materia plástica); por el contrario sobre soportes porosos es necesario, para obtener el mismo grado de antiadherencia, depositar cantidades netamente mayores, sin embargo estas cantidades pueden permanecer bastante bajas, del orden de 12 a 20 g/m², si se toman cuidado de elegir polímeros dimetilpolisiloxánicos A de viscosidad elevada, por ejemplo gomas alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicas de viscosidad 15 a 50 millones de cPo a 25°C.

Tras paso de los soportes a través de los hornos-túnel queda una capa endurecida de polímeros organosilícicos

que representan de 0,05 a 5 g/m². Esta capa confiere a los soportes, desde la salida de los hornos-túnel, muy buenas características antiadherentes que no evolucionan en el tiempo. Estos soportes pueden pues utilizarse inmediatamente sin nece-
5 sitar un almacenamiento para una "maduración" eventual.

Las composiciones de la invención pueden aplicarse sobre todos los materiales que esten ulteriormente en contacto con sustancias pegajosas, adherentes, viscosas, aglutinantes o pastosas o sustancias que liberan humedad. Estos materia-
10 les celulósicos o sintéticos, porosos o no, comprenden pues las diversas variedades de papel (como el papel Kraft cuyo grado de refinado puede ser cualquiera, el papel cristal, los papeles sulfurizados) los cartones, el pergamino vegetal, los papeles enlucidos de polietileno o de carboximetilcelulosa,
15 las hojas de celulosa regenerada (como el celofán) o de poli- acetato de celulosa, las hojas de materia plástica tales como de polietileno, polipropileno, politereftalato de etile- no, las hojas de metal, los tejidos a base de fibras sintéti- cas de vidrio o de amianto, los materiales fibrosos no-teji- dos ya sean a base de fibras celulósicas o de fibras sintéti-
20 cas o de una mezcla de estas fibras.

Los materiales que se vuelven antiadherentes de es- te modo se utilizan como intercalados, soportes separadores, papeles y películas para transferencias, embalajes 1) de ma-
25 terias adherentes tales como la confitería, la pastelería, los cauchos crudos, las breas y betunes, las ceras ó 2) ma- terias alimenticias que liberen humedad tales como pescados, carne.

En particular su empleo es apropiado para la fabri-
30 cación de paneles decorativos de pequeñas o de grandes dimen-

siones, la fabricación de estos paneles consiste en depositar, en un primer tiempo, una capa de adhesivo sobre la cara de un soporte (papel Kraft, hoja de materia plástica) hecho antiadherente por depósito de las composiciones según la invención y a continuación, en un segundo tiempo, en aplicar sobre la superficie adhesiva el envés de un elemento decorativo tal como un tapiz, durante este contacto el adhesivo se fija sobre el envés del elemento decorativo. Estos ensamblajes soportes antiadherentes-adhesivos-elementos decorativos pueden almacenarse tanto tiempo como se desee y basta despegar simplemente el soporte para utilizarles, los paneles adhesivos están entonces listos para colocarse.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLO 1

Se cuecen en un recipiente apropiado, 100 partes de una mezcla gomosa (preparada como se ha descrito anteriormente) de polímeros dimetilpolisiloxánicos, de plasticidad William 150, que da 0,0055 % en peso de grupos hidroxilos enlazados a los átomos de silicio, en solución en 1330 partes de una mezcla de disolventes que comprenden 330 partes de xileno y 1000 partes de una fracción de petróleo tomada entre 93°C y 114°C formada principalmente de hidrocarburos parafínicos.

A continuación se añade, en solución en 10 partes de metiletilcetona, una mezcla constituida de 1,6 partes de dilaurato de dibutilestano, 0,2 partes del epoxisilano de fórmula $\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ y 0,5 partes de hexametoximetilmelamina.

A la solución homogénea obtenida se incorporan finalmente 3,3 partes de metiltriacetoxisilano. El baño así

formado se divide en dos fracciones sensiblemente iguales. Con cada una de estas dos fracciones se trata un soporte diferente a saber:

5 - un papel Kraft P₁, blanqueado, calandrado, formado a partir de una pasta refinada a 65° Shopper, recubierto sobre una de sus caras de una delgada capa (aproximadamente 0,5 g/m²) de carboximetilcelulosa.

10 - un papel Kraft P₂, blanqueado, no refinado, recubierto sobre una de sus caras de una película de polietileno de espesor sensiblemente 15 micras.

15 El tratamiento antiadherente tiene lugar sobre la cara recubierta por los soportes P₁ y P₂; se realiza, en el caso del soporte P₁, por medio de un dispositivo que comprenda un cilindro entintador y una barra homogeneizadora de Mayer y en el caso del soporte P₂ por medio de un cilindro grabado mil puntos. Estos dispositivos están montados sobre máquinas industriales de enlucidos de papel.

20 Las cantidades depositadas del baño sobre el soporte P₁ son de 10 g/m² y sobre el soporte P₂ de 5 g/m². Estos depósitos se secan simultáneamente y se endurecen por paso de los soportes a través de un horno-túnel de 15 m de longitud, el soporte P₁ se somete a una temperatura de 150°C durante 5 segundos y el soporte P₂ a una temperatura de 120°C durante 15 segundos.

25 A la salida del horno-túnel el soporte P₁ está enlucido finalmente por una capa endurecida de silicona cuyo peso es del orden de 0,6 g/m² y el soporte P₂ de una capa endurecida del orden de 0,3 g/m².

30 Se aplica sobre la cara enlucida de cada soporte una cinta adhesiva del tipo esparadrapo y se mide la fuerza

necesaria para despegar la cinta del soporte. Para ejecutar esta medida una extremidad de la cinta se replega 180° y a continuación se ejerce una fuerza sobre esta extremidad, por intermedio de un dinamómetro, con el fin de provocar el despegado de la cinta, la velocidad de despegado es de 25 cm/mn. Para los dos soportes considerados P_1 y P_2 la fuerza de despegado es de 2 g para una anchura de la cinta de 1 cm, la antiadherencia de estos dos soportes según este ensayo es pues excelente.

Sin embargo un ensayo más severo se efectúa con el fin de verificar que las características de antiadherencia, de una parte, son buenas cualquiera que sea la naturaleza del adhesivo o la forma bajo la cual es utilizado y, por otra parte, su adquisición desde el momento de la salida del horno-túnel. Con este objeto la cara enlucida de cada soporte P_1 y P_2 se recubre, desde la salida del horno-túnel, con una solución de un adhesivo al 50 % en peso en acetona este adhesivo es un copolímero formado a partir de dos compuestos (el acetato de vinilo y el maleato de etil-2 hexilo) distribuidos respectivamente en la relación molar 46/54.

Las cantidades depositadas de la solución del adhesivo se elevan a 50 g/m^2 . El disolvente se elimina por paso de cada soporte durante 2 mn a través de un horno-túnel llevado a 130°C . Sobre la cara de cada soporte, recubierta del copolímero adhesivo, se aplica entonces una película de politereftalato de etileno y a continuación el conjunto se mantiene bajo prensa durante 24 horas, la presión ejercida es de 24 g/cm^2 . De la manera precedentemente indicada se replega una extremidad libre de la película de politereftalato de etileno 180° , se fija esta extremidad en las mandíbu-

las de un dinamómetro y se tira de ella a la velocidad de 25 cm/mn. La fuerza necesaria para despegar la película de politereftalato de etileno (película a la cual se ha adherido ahora el adhesivo por transferencia) de los soportes P_1 y P_2 es de 4 g para una anchura de la película de 1 cm.

Por otra parte la cara enlucida de cada soporte P_1 y P_2 se recubre, no desde la salida del horno-túnel sino después de un periodo de envejecimiento de ocho días al aire ambiente, después de dicha salida, de la solución de adhesivo al 50 % en acetona. El ensayo precedente se efectúa a continuación para medir la fuerza necesaria para despegar la película de politereftalato de etileno, el valor encontrado es igualmente de 4 g/cm.

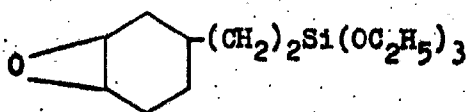
Estos resultados indican que las características antiadherentes de los soportes P_1 y P_2 no solamente son muy buenas sino que igualmente se adquieren desde la salida del horno-túnel y que, además, no se alteran por el contacto de los soportes con el disolvente del adhesivo.

La mezcla gomosa de polímeros dimetilpolisiloxánicos se prepara de la manera siguiente: en un matríz de 2 l, puesto bajo atmósfera de nitrógeno seco, se cargan 1000 g de octametilciclotetrasiloxano anhidro que se lleva a 160°C , se añaden a continuación 10 mg de potasa manteniendo la temperatura de 160°C , al mismo tiempo que se agita, durante 30 mn. A este estadio la mezcla tiene el aspecto de una goma, se introducen entonces 50 mg de agua y se mantiene el contenido del matríz a la temperatura de 160°C durante 3 horas. Al cabo de este lapso de tiempo se neutraliza la mezcla gomosa por una corriente gaseosa de anhídrido carbónico y se deja refrigerar a la presión atmosférica bajo la protección de una ligera co-

rriente de nitrógeno anhidro.

EJEMPLO 2.

En un recipiente apropiado se cargan 100 partes de la mezcla gomosa de polímeros dimetilpolisiloxánicos, descrita en el ejemplo 1, en solución en 1500 partes de una mezcla de disolventes que contiene 200 partes de xileno y 1300 partes de metiletilcetona. A esta solución, mantenida bajo agitación, se añade, en solución en 8 partes de metilisobutilcetona, una mezcla constituida por 1,8 partes de maleato de dioctilestaño, 0,3 partes de epoxisilano de fórmula



y 0,6 partes de tetrametoxidietoximetilmelamina.

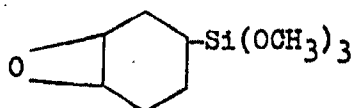
A la solución homogénea obtenida se añaden 4,5 partes del disilaxano de fórmula $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_3\text{-Si-OSi-CH}_3(\text{OCOCH}_3)_2$.

El baño así formado se vierte en la cubeta de enlucido de una máquina industrial de enlucido del papel y a continuación se deposita por medio de un cilindro grabado mil puntos, montado sobre esta máquina, sobre una cara de una película de polietileno de espesor 100 micras. La cantidad de baño proyectada sobre la película es del orden de 6 g/m². Este depósito se seca por paso de la película durante 20 s a través del horno-túnel, llevado a 80°C, de la máquina. Queda pegada a la película, una capa de silicona endurecida que alcanza 0,35 g/m². Sobre la cara enlucida de la película se aplica una cinta adhesiva del tipo esparadrapo y a continuación se mide, de la manera descrita en el ejemplo 1, la fuerza necesaria para despegar la cinta adhesiva de la película.

Se encuentra una fuerza de 3 g/cm, este valor indica que la película de polietileno posee buenas propiedades antiadherentes.

EJEMPLO 3

5 En un recipiente apropiado se cargan, en forma de una solución en 1600 partes de xileno, 104 partes de una mezcla de polímeros organopolisiloxánicos constituida de 70 partes de un aceite alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 500 cPo a 25°C, 30 partes de una goma alfa-omega bis(trimetilsiloxi)dimetilpolisiloxánico de viscosidad 30 millones de cPo a 25°C y 4 partes de un metilhidrogenopolisiloxano de fórmula media $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSiH}(\text{CH}_3)]_{43,2}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, de viscosidad aproximada 20 cPo a 25°C. A esta solución, mantenida bajo agitación, se añade, en solución en 8 partes de acetato de etilo, una mezcla constituida por 1,7 partes del organoestaño de fórmula $(\text{n.C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO iso-C}_8\text{H}_{17})_2$, 0,2 partes del epoxisilano de fórmula



20 y 0,5 partes de tetrametoxidibutoximetilmelamina. Finalmente se introducen, tras obtención de una solución homogénea, 5 partes del silano de fórmula $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si-CH}_3\text{-(OCOCH}_3)_2$.

25 El baño así obtenida sirve para enlucir la cara recubierta de carboximetilcelulosa de un soporte a base de papel Kraft (soporte idéntico al soporte P₁ descrito en el ejemplo 1).

30 El baño se aplica, como se ha indicado en el ejemplo 1, por medio de un dispositivo que comprende un cilindro

de entintado y una barra de homogeneización de Mayer la cantidad de baño depositada es del orden de 10 g/m^2 . Este depósito se seca a continuación y se endurece por paso durante 5 segundos a través de un horno-túnel llevado a 150°C . Para determinar el carácter antiadherente del soporte, así recubierto de un delgado recubrimiento de silicona que representa sensiblemente $0,6 \text{ g/m}^2$, se le aplica una cinta de esparadrapo y después se tira sobre la extremidad libre de esta cinta de la manera indicada en el ejemplo 1. La fuerza necesaria para despegar la cinta del soporte se eleva a $2,5 \text{ g}$ para una anchura de la cinta de 1 cm , este valor muestra que el tratamiento antiadherente sobre este soporte es eficaz.

- NOTA -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 10 de junio de 1974, bajo el número 74 19950, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES ORGANOSILICICAS; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Perfeccionamientos en la producción de composiciones organosilícicas, obtenidas por mezcla de los ingredientes siguientes: (las partes y los porcentajes están expresados en peso)

5 A/ 100 partes de polímeros dimetilpolisiloxánicos elegidos de entre i) las gomas alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicas de viscosidad de al menos 1 millón de cPo a 25°C; ii) las mezclas que contienen al menos 75 % de las gomas prece-

10 dentes y como máximo 25 % de polímeros dimetilpolisiloxánicos lineales y cíclicos, de bajo peso molecular, que acompañan a estas gomas durante la preparación de estas por polimerización de dimetilciclopolisiloxanos por medio de catalizadores alcalinos o ácidos; iii) las mezclas que contengan 60 a

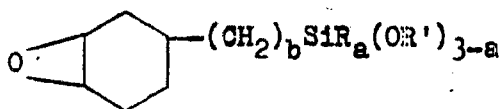
15 90 % de aceites alfa-omega dihidroxidimetilpolisiloxánicos, de viscosidad que va de 300 cPo a 25°C a 900.000 cPo a 25°C y 40 a 10 % de gomas alfa-omega bis(triorganosiloxi)dimetilpolisiloxánicas, de viscosidad de al menos 1 millón de cPo a 25°C, bloqueadas en las extremidades de su cadena por motivos elegidos de entre los de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ y $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0,5}$.

20 B/ 0 a 10 partes de aceites metilhidrogenopolisiloxánicos de fórmula general $(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O} \right]_x \left[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_y \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ en la que x es cero o representa un número cualquiera de como máximo 30 e y representa un número cualquiera que va de 5 a 90.

C/ 2 a 10 partes de un sistema reticulante.

25 D/ 0,5 a 5 partes de catalizadores elegidos de entre los derivados orgánicos del estaño y los polímeros con encadenamientos Ti-O-Sn .

E/ 0,05 a 2 partes de epoxisilanos elegidos del grupo constituido por los de fórmula $\text{R}''\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2\text{O})_a \text{Q-SiR}_a(\text{OR}')_{3-a}$ y de fórmula



en las que el símbolo R representa un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo, el símbolo R' representa un grupo alquilo que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, el grupo metoxietilo, el símbolo R" representa un átomo de hidrógeno un grupo alquilo que contenga de 1 a 3 átomos de carbono; el símbolo Q representa un radical alquilenos que contenga de 1 a 10 átomos de carbono, el símbolo a representa 0 ó 1, el símbolo b representa 0 ó 2, el símbolo c representa 0 ó 1.

F/ 500 a 2500 partes de disolventes orgánicos; caracterizados porque el sistema reticulante C se constituye 1/ de 70 a 95 % de uno a varios compuestos organosilíceos, que tengan al menos 3 grupos aciloxilos enlazados a uno o varios átomos de silicio, elegidos de entre los silanos de fórmula $RSi(OCOR")_3$, los disilanos, disiloxanos y disililalcanos de fórmula $(R"COO)_{3-d}R_dSi(X)_fSiR_d(OCOR")_{3-d}$ fórmulas en las que los símbolos R y R" tienen el significado precitado, el símbolo X representa un átomo de oxígeno o el radical alquilenos $-(CH_2)_h$, los símbolos d y d', idénticos o diferentes, representan 0, 1 ó 2, la suma d+d' es 2 ó 3, el símbolo f representa 0 ó 1 y el símbolo h representa 2 ó 4 y 2/ de 5 a 30 % de una o varias hexaalcoximetilmelaminas, el grupo alcoxilo teniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

2^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los compuestos organosilíceos con agrupamientos aciloxilos del sistema reticulante C se eligen de entre aquellos de fórmulas: $CH_3Si(OCOCH_3)_3$, $(CH_3COO)_2CH_3SiOSiCH_3(OCOCH_3)_2$, $(CH_3COO)_2CH_3Si-CH_2CH_2SiCH_3(OCOCH_3)_2$.

3^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las hexaalcoximetilmelaminas del siste-

ma reticulante C se eligen de entre las hexametoximetilmelamina, la tetrametoxidietoximetilmelamina, la tetrametoxidibutoximetilmelamina.

5 4.- Perfeccionamientos en la producción de composiciones organosilícicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 JUN. 1975

10 RHONE-POULENC INDUSTRIES

A. GOMEZ ACEBO Y MOUET
p. p. Firmado: L. García Fernández

