

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES (11) (21) (22) (13) A1

NÚMERO	442.628
FECHA DE PRESENTACION	14.11.75

PATENTE DE INVENCION

(19) Solicitud (21) número	(22) FECHA	(13) PAIS
49485/84	15 de noviembre de 1.974	INGLATERRA
27290/75	27 de junio de 1.975	"

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(6) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---	--

(7) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES ORGANOPOLISILOXANICAS

(10) SOLICITANTE (EN)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

(12) INVENTOR (ES)

NORMAN GEOFFREY CREASEY; LESLIE CLARK PIKE

(13) TITULAR (ES)

(14) ABOGADO

D. JAIME GOMEZ-ACERO Y MODET

POOR
QUALITY

PATENTE DE INVENCION



ICI CASE DW. 27432/28008-SPAIN

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES ORGANOPOLI-
SILOXANICAS.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar composiciones de organopolisiloxano, adecuadas
para conferir propiedades de desprendimiento sobre sustratos.

El empleo de organopolisiloxanos para conferir
propiedades de desprendimiento sobre sustratos, ya es bien



5

10

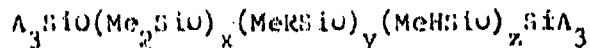
15

conocido y ampliamente practicado. Entre las composiciones conocidas adecuadas, normalmente utilizadas, se encuentran aquellas basadas en un diorganopolisiloxano capaz de ser curado a un elastómero, en combinación con uno o más agentes de reticulación y un catalizador de curado. Estas composiciones son muy útiles para conferir propiedades de desprendimiento sobre una amplia variedad de sustratos, incluyendo diversos tipos de papel, madera, metal, cerámica y películas plásticas. Si bien resultan satisfactorias para muchas finalidades, se ha encontrado, sin embargo, que no proporcionan un desprendimiento suficientemente bajo cuando se utilizan con adhesivos agresivos, es decir adhesivos que tienen una adhesión superior a 1.000 g por 25,4 mm. Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que las propiedades de desprendimiento, conferidas por tales composiciones, se pueden mejorar mediante la incorporación, en la misma, de una proporción de ciertos copolímeros.

20

Según la presente invención, se proporcionan composiciones adecuadas para conferir propiedades de desprendimiento sobre sustratos, que comprenden 100 partes en peso de un polidiorganosilosano, en forma de una composición de desprendimiento curable como más adelante se define y 0,1 a 50 partes en peso de un copolímero esencialmente de fórmula general media:

25



30

en la que R se elige entre (a) grupos alquilo que tienen al menos 4 átomos de carbono, grupos alcarilo, aralquilo y cicloalquilo; (b) grupos $-R^1-OR^2$ en donde R^1 es un grupo divalente que contiene al menos dos átomos de carbono y está unido a silicio por un enlace C-Si, R^2 es un grupo hidrocarburo mono-



valente y Q es oxígeno o azufre; y (c) grupos hidrocarbonoxi que tienen al menos 4 átomos de carbono y están unidos a silicio por un enlace C-Si, A se elige entre los grupos R, grupos alquilo inferior, grupos fenilo, grupos alquenoilo, grupos alcoxí, grupos hidroxí e hidrógeno, x y z, que normalmente no son iguales, son 0 ó un número no superior a 950, y es un número de 1 a 1.000, $x + y + z$ no es inferior a 20 y no es superior a 1.000, $y/(x+y+z)$ no es inferior a 0,05 y la relación total R:Si en la composición no es inferior a 1:2.000.

Por la frase "una composición de desprendimiento de organopolisiloxano curable" tal como aquí se utiliza, se quiere dar a entender una composición que consiste esencialmente en un diorganopolisiloxano lineal capaz de ser curado a un elastómero y, según sea necesario, un agente de reticulación y/o de curado. Las composiciones de desprendimiento de organopolisiloxano, curables, adecuadas para utilizarse en las composiciones de esta invención, son bien conocidas y de diversos tipos. Las mismas pueden estar basadas en un polisiloxano lineal que contiene grupos hidroxilo, enlazados por silicio, en cuyo caso se utiliza un agente de reticulación, tal como un polisiloxano que contiene hidrógeno enlazado por silicio, un polisilicato de alquilo, un trialcóxiorganosilano o un hidrolisapo parcial del mismo, o un organotriaciloxisilano, junto con un catalizador el cual, puede ser por ejemplo, uno de los ya bien conocidos compuestos de estaño disponibles y utilizados para tales finalidades. Alternativamente, pueden estar basados en un polisiloxano lineal que contiene grupos vinilo enlazados por silicio con un agente de reticulación, tal como un polisiloxano que contiene hidrógeno enlazado por silicio y un catalizador tal como un compuesto de platino o sin agente reticulante pero con un catalizador de tipo per-



5 óxido. Naturalmente, estas composiciones pueden contener también aditivos conocidos, que se adicionan para proporcionar modificación en las propiedades, por ejemplo, tales como resistencia a la abrasión mejorada o incremento de la velocidad de curado. Composiciones de desprendimiento curables de estos tipos se describen, por ejemplo, en las patentes británicas Nos. 804.198, 848.312, 852.717, 1.111.156, 1.116.989, 1.152.251 y 1.240.520 y Patente USA No. 2.940.875.

10 Grupos A adecuados incluyen los grupos R, grupos metilo, etilo y propilo, grupos alqueno tales como grupos vinilo y alilo, grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi y propoxi, grupos hidroxilo e hidrógeno. Debido al costo y fácil preparación, los grupos metilo y vinilo e hidrógeno son grupos normalmente preferidos que proporcionan grupos terminales en el copolímero tales como SiMe_3 , SiMe_2H y SiMe_2Vi .

15 En el copolímero, el grupo R puede ser, por ejemplo, un grupo butilo, octilo, decilo, tetradecilo, octadecilo, ciclohexilo, feniletilo, γ -fenoxipropilo, γ -octoxipropilo, β -hexadecoxietilo, γ -poli(isopropoxi)propilo, β -carbometoxipropilo ó β -carbonoxipropilo. En general, sin embargo, es preferible que el grupo R contenga de 6 a 30 átomos de carbono y, en adición, se prefiere que sea un grupo alquilo y contenga como mínimo 8 átomos de carbono.

20 Igualmente, se prefiere que $\underline{x} + \underline{y} + \underline{z}$ sea de por lo menos 40 y que $\underline{y}/(\underline{x} + \underline{y} + \underline{z})$ sea de 0,1 a 0,9.

25 Los copolímeros se pueden preparar de forma conocida, por ejemplo, por reacción de un polisiloxano adecuado que contiene átomos de hidrógeno enlazados por silicio, con un compuesto olefínico adecuado, en presencia de un



catalizador de platino, o por cohidrólisis de clorosilanos adecuados. Si bien los copolímeros son esencialmente de la fórmula general mostrada, pueden contener también pequeñas cantidades de ramificación.

5 Aunque el copolímero se puede utilizar en una cantidad de 0,1 a 50 partes en peso por 100 partes en peso del diorganopolisiloxano curable, resultan normalmente adecuadas, y en muchos casos se prefieren, las cantidades de 0,5 a 15 % en peso. La mejora del índice de desprendimiento, resultante, aumenta al incrementar el contenido en copolímero a un máximo más allá del cual el incremento adicional del contenido en copolímero no proporciona una disminución adicional del índice de desprendimiento. La cantidad de copolímero necesaria para proporcionar cualquier efecto específico, 10 aumenta también al incrementar la absorbencia del sustrato a revestir. De este modo, en el caso de un sustrato absorbente, tal como papel revestido con arcilla, puede ser deseable o necesario utilizar de 15 a 20 partes en peso de copolímero por 100 partes en peso de diorganopolisiloxano curable.

20 Igualmente, se prefiere en general que la proporción del copolímero utilizado sea tal que la relación de grupos R a átomos de silicio en total, presentes en la composición, no sea inferior a 1:1.000.

25 Además de los componentes esenciales, las presentes composiciones pueden contener, naturalmente, otros componentes normalmente utilizados en tales sistemas de desprendimiento, por ejemplo, aditivos resistentes a la abrasión, aceleradores del curado, estabilizadores del baño y similares.

30 Las composiciones de esta invención se utilizan en general sin disolvente o en solución en un disolvente pero,



5 si se desea, se pueden emplear en forma de dispersiones o emulsiones acuosas. Si se emplea un disolvente, este puede ser cualquiera de los disolventes inertes disponibles en el comercio, utilizándose normalmente en la cantidad requerida para dar la viscosidad deseada de la solución adecuada para la forma particular de aplicación a cualquier sustrato a tratar. Disolventes adecuados incluyen los hidrocarburos alifáticos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres, cetonas y ésteres, por ejemplo, tales como hexano, heptano, alcoholes, 10 minerales, tolueno, xileno, tricloroetileno, percloroetileno, tetrahidrofurano, metiletilcetona y acetato de etilo.

Las composiciones de esta invención se pueden curar de forma conocida siendo el curado una función de la naturaleza de la composición de desprendimiento usada. En general, se prefieren las composiciones que curan en menos de 15 2 minutos a una temperatura de 70 a 200°C cuando se encuentran en forma de películas sobre un sustrato. La temperatura elegida para el curado en cualquier caso específico estará gobernada, desde luego, por la aplicación para la cual haya de 20 utilizarse la composición.

Las presentes composiciones se pueden curar a películas no migratorias que tienen propiedades de desprendimiento grandemente mejoradas, por aplicación a un sustrato y ulterior exposición a una temperatura, por ejemplo, de 150°C 25 o superior, durante unos cuantos segundos, o a una temperatura inferior durante un periodo más largo, por ejemplo, unos 15 segundos a 120°C o aproximadamente 1 minuto a 70°C. El sustrato al cual se aplica la composición, puede ser cualquier superficie sólida sobre la cual es deseable conferir propiedades de desprendimiento cuando se utiliza con adhesivos agresivos. 30

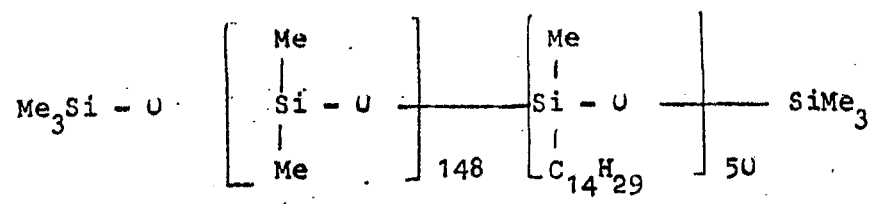


Sustratos adecuados incluyen cristal, piedra y cerámica, plásticos incluyendo películas de poliolefinas y poliéster y géneros tales como películas y géneros de polipropileno y tereftalato de polietileno, materiales celulósicos incluyendo películas y géneros tales como lana, algodón y papel incluyendo papel cristal, pergamino, kraft y tisu, y metales tales como hoja de aluminio. Sin embargo, las composiciones son particularmente valiosas para utilizarse en procesos tales como tratamiento del papel que puede realizarse continuamente a velocidades elevadas, por ejemplo velocidades de hasta 150 m/minuto, en donde es posible proporcionar un tiempo de reposo de unos 15-30 segundos en una zona de calentamiento a 110-120°C.

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes son en peso.

EJEMPLO 1

Se preparan dos soluciones de revestimiento, consistentes cada una de ellas en 100 partes de un dimetilpolisiloxano lineal, terminado en hidroxilo, de viscosidad 10⁷ cS a 25°C, 6 partes de un metilhidrogenopolisiloxano lineal terminado en trimetilsililo, de viscosidad 20 cS a 25°C y una relación Me:Si de 1,08 a 1, 8 partes de diacetato de dibutilestano y 1 parte de ácido acético en 1.200 partes de tolueno. A una de estas soluciones, se añaden 5 partes de un copolímero (A) de fórmula media:





5 A continuación, estas soluciones se revisten sobre papel pergamino vegetal para dar revestimientos de silicóna de aproximadamente 0,8 g/m² y los revestimientos se curan en un horno con aire de ventilación forzada a 120°C durante 20 segundos. A continuación, se revisten con una solución disolvente de un adhesivo agresivo, sensible a la presión, se colocan de nuevo en un horno de aire para separar el disolvente adhesivo y por último se aplica papel de etiqueta a la superficie adhesiva, libre de disolvente, para completar el laminado. Se almacenan muestras de cada laminado bajo una presión de 0,0175 kg/cm² durante 20 horas a 20°C, y a continuación se mide la fuerza necesaria para separar una tira de 25,4 mm de ancho a velocidades de 30,48, 1.016, 2.032 y 3.810 cm por minuto. Las tiras separadas de papel revestido con adhesivo se aplican a una superficie limpia de película de tereftalato de polietileno, se laminan 12 veces con un rodillo de 13,50 kg y se mide la fuerza de desprendimiento, denominada "adhesión ulterior". Los resultados observados son los siguientes:

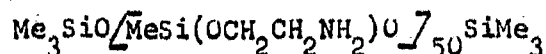
20	COPOLIMERO AÑADIDO	Fuerza de pelado(g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)				Desprendimien- to ulterior (g/mm)
		<u>80,48</u>	<u>1.016</u>	<u>2.032</u>	<u>3.810</u>	
	-	0,76	3,28	5,76	7,68	58,0
	A	0,60	1,84	3,44	4,92	60,0

25 El adhesivo usado fue un adhesivo SBR agresivo que tiene una resistencia al pelado normal de 52 - 60 g/mm.



EJEMPLO 2

Se preparar 6 soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes de un dimetilpolisiloxano lineal terminado en hidroxilo de viscosidad 10^7 cs a 25°C, 6 partes de un metilhidrógeno polisiloxano lineal terminado en trimetilsililo, de viscosidad 20 cs a 25°C y de relación Me:Si de 1,08 a 1,17 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes de un aminoalcoxi polisiloxano de fórmula media:



en 1.200 partes de tolueno. A 5 de éstas soluciones se añaden cantidades, como las mostradas más abajo, de copolímero (A). Las soluciones se revisten entonces sobre papel pergamino vegetal, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos se ofrecen a continuación.

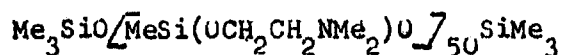
Partes de copolímero A añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)				Desprendimiento ulterior (g/mm)
	30,48	1.016	2.032	3.810	
0	1,96	4,36	6,88	8,24	56
0,4	1,20	3,84	6,0	7,60	60
1	0,84	3,32	5,80	6,80	60
2,5	0,60	2,92	4,52	5,76	56
10	0,36	2,24	3,64	5,04	54
50	0,68	3,40	4,16	4,76	58

El adhesivo usado fue un adhesivo SBR agresivo que tiene una resistencia al pelado normal de 52 - 60 g/mm.



EJEMPLO 3

5 Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógeno polisiloxano utilizado en el ejemplo 1, 8 partes de 1,3-diacetil-1,1,3,3-tetrabutildiestannoxano y 9 partes de un aminoalcoxipolisiloxano de fórmula media:



10 en 1.200 partes de un disolvente alifático que hierve a 110-135°C. a una de éstas soluciones se añade 5 partes de copolímero (A). Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

COPOLIMERO AÑADIDO	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,36	4,16	7,08	9,24
A	0,44	2,12	3,80	5,76

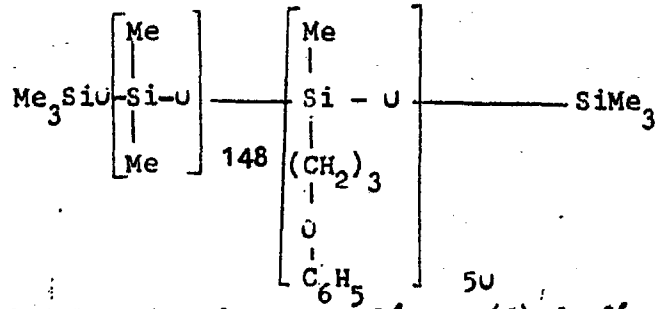
15

EJEMPLO 4

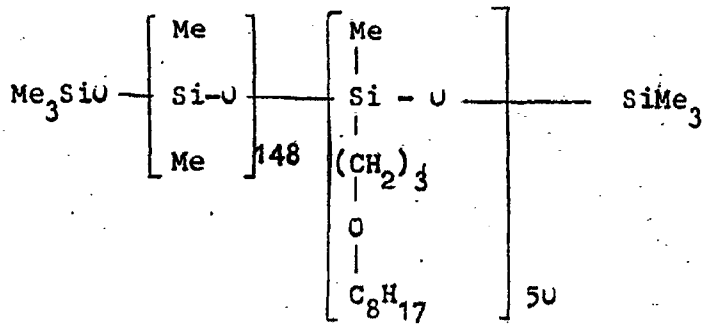
20 Se preparan tres soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano utilizado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.



A una de éstas soluciones se añade 5 partes de un copolímero (B) de fórmula media:



y a otra se añaden 5 partes de un copolímero (C) de fórmula media:



Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,20	4,04	5,80	7,28
B	0,52	2,56	5,12	6,28
C	0,44	2,52	4,16	6,36

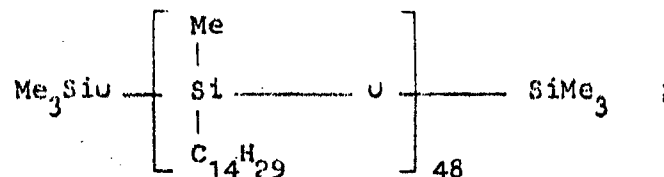
EJEMPLO 5

Se preparan cinco soluciones de revestimiento

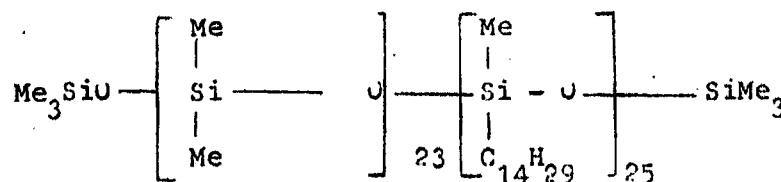


5 cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo utilizado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

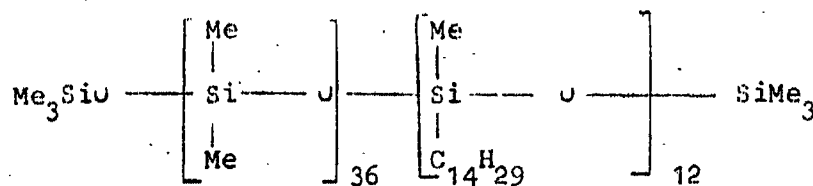
A una de éstas soluciones se añade 5 partes de un copolímero (D) de fórmula media:



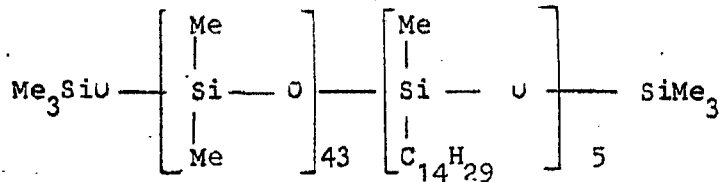
10 a otra se añaden 5 partes de un copolímero (E) de fórmula media:



a otra se añaden 5 partes de copolímero (F) de fórmula media:



15 y a otra se añaden 5 partes de un copolímero (G) de fórmula media:



Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

5

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,80	3,96	6,52	7,72
D	1,24	3,56	5,20	7,64
E	0,40	2,40	3,84	4,88
F	0,76	2,76	4,56	5,84
G	0,56	2,64	5,40	7,28

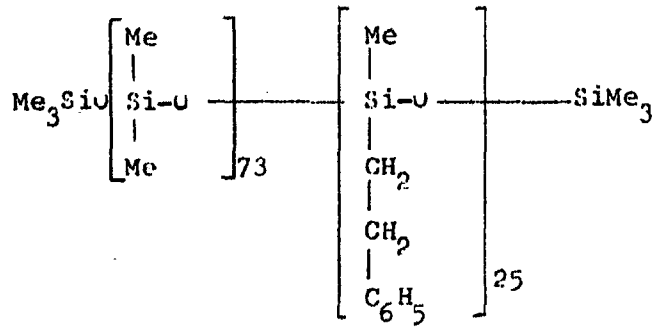
EJEMPLO 6

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestaño y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

10

A una de estas soluciones se añade 5 partes de un copolímero (H) de fórmula media:

15



Las soluciones así obtenidas se revisten y ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

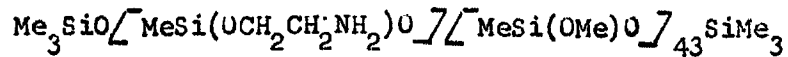
5

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,40	3,80	6,80	8,72
H	0,48	2,04	3,56	15,40

EJEMPLO 7

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes de dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo, usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1, 8 partes de diacetato de dibutilestaño, una parte de ácido acético y 0,5 partes de un aminoalcoxipolisiloxano de fórmula media:

10



15

en 1.200 partes de tolueno.

A una de éstas soluciones se añaden 5 partes



de copolímero (A).

5 Las soluciones se revisten entonces sobre
papel pergamino vegetal para dar revestimientos de silicona
de aproximadamente $0,8 \text{ g/m}^2$ y los revestimientos se curan en
un horno de aire con ventilación forzada a 120°C durante
10 segundos. Las películas de silicona curadas se revisten
entonces con una solución disolvente del adhesivo agresivo
sensible a la presión, usado en el ejemplo 1. A continuación,
se secan, se laminan, se almacenan y se ensayan como en el ejem-
10 plo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado(g/mm) a la velocidad de sepa- ración (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,24	3,48	6,80	9,36
(A)	0,44	2,20	4,0	6,40

EJEMPLO 8

10 Se preparan dos soluciones de revestimiento,
cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisilo-
loxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 par-
tes del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1,
1,1 partes de di(2-etilexoato) de dibutilestaño, 0,8 partes de
tetra(2-metoxietoxi)silano y 5 partes de metiletilcetona en
1.200 partes de tolueno. A una de estas soluciones se añade
5 partes del copolímero (A). Las soluciones así obtenidas
15 se revisten y ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados



obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,76	3,56	7,0	11,08
A	0,40	2,12	4,24	5,44

EJEMPLO 9

5 Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo, usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1, 1,1 partes de 1,3-diacetil-1,1,3,3-tetrabutildiestannoxano, 0,8 partes de tetra(2-metoxietoxi)silano y 5 partes de metiletilcetona en 1.200 partes de tolueno. A una de éstas so-
10 luciones se añaden 5 partes de copolímero (A). Las soluciones así obtenidas se revisten y ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,68	5,84	11,20	14,68
A	0,40	2,40	4,60	5,64



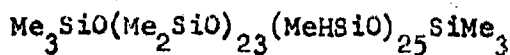
EJEMPLO 10

5 Se preparan 8 soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo empleado en el ejemplo 1, varias partes, como más abajo se describe, del metilhidrógeno polisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno. A cuatro de estas soluciones se añade 5 partes de copolímero (H). Las soluciones así obtenidas se revisten y ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Partes de MeH polisiloxano	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
		30,48	1,016	2,032	810
-	2	10,08	9,40	11,6	12,08
H	2	6,44	8,08	9,8	12,20
-	6	1,08	3,96	5,0	6,08
H	6	0,68	2,56	4,08	5,68
-	12	0,76	2,56	3,84	5,08
H	12	0,44	2,08	3,40	4,68
-	20	0,68	2,72	3,84	5,76
H	20	0,52	2,16	3,40	4,56

EJEMPLO 11

15 Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 12 partes de un metilhidrógeno polisiloxano de fórmula media:



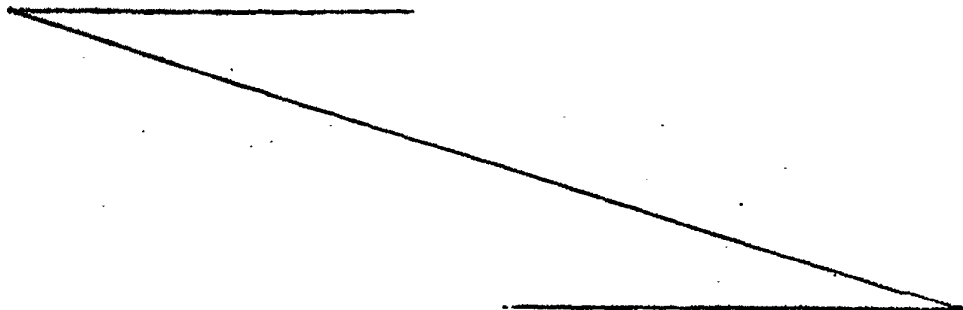


7 partes de diacetato de dibutilestaño y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno. A una de éstas soluciones se añade 5 partes de copolímero (E). Las soluciones así obtenidas se revisten y ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min.)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,76	3,28	4,60	6,0
E	0,44	2,12	3,36	4,60

10 EJEMPLO 12

Se preparan cuatro soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes de un dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo, de la viscosidad indicada más abajo, 6 partes del metilhidrogenopolixilosano usado en el ejemplo 1, 8 partes de diacetato de dibutilestaño, 1 parte de ácido acético y 0,5 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 7, en las cantidades mostradas de tolueno. A dos de estas soluciones se añaden 5 partes del copolímero (C). Las soluciones así obtenidas se revisten, curan, laminan y ensayan como en el ejemplo 7. Los resultados obtenidos son los siguientes:



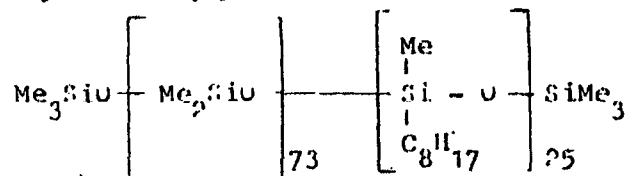


Copolímero añadido	Dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo (CP) a 25°C	Partes de tolueno por 100 partes de dimetilpolisiloxano	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
			30,48	1.016	2.032	3.810
-	96.800	400	1,0	3,24	7,24	8,60
C	96.800	400	0,24	2,16	3,60	5,68
-	2.520	200	1,40	4,40	5,44	6,68
C	2.520	200	0,44	2,36	3,20	3,88

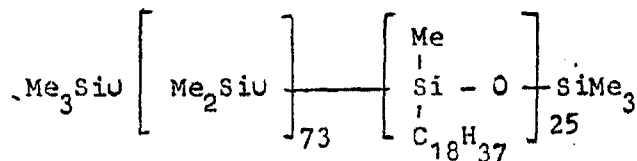
EJEMPLO 13

Se preparan cuatro soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo, usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1200 partes de tolueno.

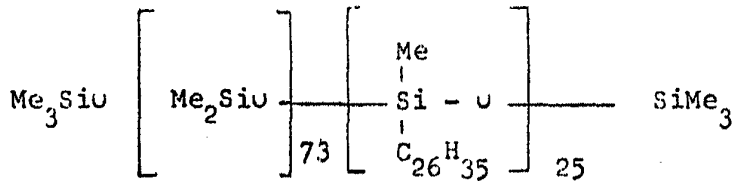
A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (I) de fórmula media:



a otra se añaden 5 partes de copolímero (J) de fórmula media:



a otra se añaden 5 partes de copolímero (K) de fórmula media:



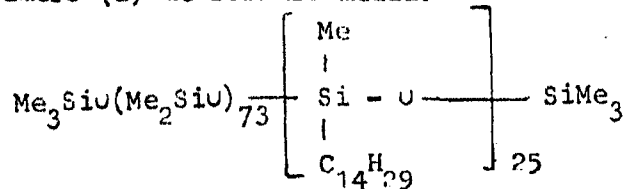
Las soluciones así obtenidas se revisten sobre un papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,56	3,84	5,72	7,44
I	0,48	1,88	3,04	4,52
J	0,48	2,04	3,60	4,48
K	1,48	3,12	4,68	6,24

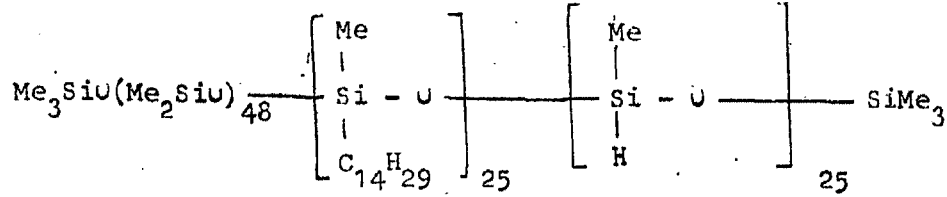
EJEMPLO 14

Se preparan tres soluciones de revestimiento cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpoliloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestaño y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

A una de estas soluciones se añade 5 partes de copolímero (L) de fórmula media:



a otra se añade 5 partes de un copolímero (M) de fórmula media:



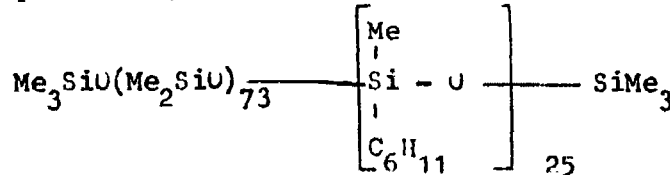
Las soluciones así obtenidas se revisten sobre un papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.012	3.810
-	1,16	4,56	5,64	7,88
L	0,32	2,16	3,04	5,40
M	0,36	2,24	3,68	5,76

EJEMPLO 15

Se preparan dos soluciones de revestimiento cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes de metilhidrógenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

A una de éstas soluciones se añade 5 partes de copolímero (N) de fórmula media:



en donde C_6H_{11} es el grupo ciclohexilo.

Las soluciones así obtenidas se revisten sobre un papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan



Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,04	3,96	5,36	7,20
P	0,64	4,88	4,88	6,96

EJEMPLO 17

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes de 3-aminopropiltri-
 5 etoxisilano en 1.200 partes de tolueno.

A una de estas soluciones se añaden 5 partes de un copolímero (I).
 10

Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino; se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	3,16	5,80	7,36	10,8
I	0,64	2,68	4,44	6,68

EJEMPLO 18

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisil-

15

**POOR
QUALITY**



loxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

5

A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (F).

Las soluciones así obtenidas se revisten sobre un papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)		
	30,48	1.016	2.032
10 -	5,28	8,60	16,0
F	2,20	6,48	8,68

EJEMPLO 19

15

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 3 partes de tetrabutyl-bis(butiraldoximo)diestannoxano, 3,6 partes de ácido acético y 0,6 partes de tetra(2-metoxietoxi)silano, en 1.200 partes de tolueno.

20

A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (A).

Las soluciones así obtenidas se revisten, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:



Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)		
	30,48	1.016	2.032
-	0,64	3,28	7,60
A	0,44	2,64	5,36

EJEMPLO 20

5 Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 3 partes de dibutil-bis(benzaldoximo)estannoso, 3,6 partes de ácido acético y 0,6 partes de tetra(2-metoxietoxi)silano, en 1.200 partes de tolueno.

10 A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (J).

Las soluciones así obtenidas se revisten, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 7. Los resultados obtenidos son los siguientes:

15

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,64	2,80	5,44	9,0
J	0,36	2,32	3,08	6,08

EJEMPLO 21

Se preparan dos soluciones de revestimiento,

**POOR
QUALITY**



5 cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpoli-
siloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes
del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 1,1 par-
te de dietóxido de dibutilestaño, 0,8 partes de tetra(2-metoxi,
etoxi)silano y 200 partes de metiletilcetona, en 1.000 partes
de tolueno.

A una de estas soluciones se añaden 5 partes
de copolímero (J).

10 Las soluciones así obtenidas se revisten, se
curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 7. Los resul-
tados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,68	3,0	4,88	9,60
J	0,44	2,16	3,80	6,20

EJEMPLO 22

15 Se preparan dos soluciones de revestimiento,
cada una de ellas consistente en 80 partes de un dimetilpoli-
siloxano lineal terminado en trimetilsililo de viscosidad
2 x 10⁷ cs a 25°C, 20 partes del dimetilpolisiloxano terminado
en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 4 partes del metilhidroge-
nopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 8 partes de diacetato
20 de dibutilestaño, 1 parte de ácido acético y 0,5 partes del
aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 7, en 1.200 partes
de tolueno.



A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (A).

Las soluciones así obtenidas se revisten, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 7. Los resultados obtenidos son los siguientes:

5

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm)	a la velocidad de separación (cm/min)	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,68	2,44	4,44	6,64		
A	0,36	2,08	3,64	5,48		

EJEMPLO 23

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 80 partes de un metilvinilpolisiloxano lineal terminado en trimetilsililo conteniendo 0,2 moles % de grupos vinilo y de viscosidad 2×10^7 cs a 25°C, 20 partes de un metilvinilpolisiloxano lineal terminado en trimetilsililo conteniendo 3,5 moles % de grupos vinilo y de viscosidad 600.000 cs a 25°C, 6 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1 y 0,05 partes de cloruro bis(dietilsulfuro)platino, en 1.000 partes de un disolvente alifático de punto de ebullición 70-95°C

10

15

A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (A). Las soluciones se revisten sobre papel pergamino vegetal para dar revestimientos de silicona de aproximadamente $0,8 \text{ g/m}^2$, y los revestimientos se curan en un horno de aire con ventilación forzada a 150°C durante 20 segundos. Las películas curadas de silicona se revisten entonces con una solución disolvente del adhesivo agresivo sensible a

20



la presión usado en el ejemplo 1. A continuación se secan, se laminan, se almacenan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,80	2,56	3,0	4,52
A	0,56	2,0	2,64	3,56

5

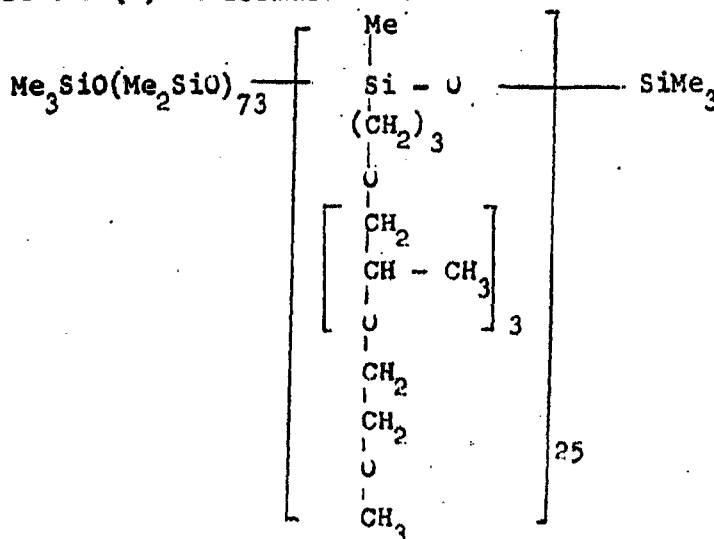
EJEMPLO 24

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestaño y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

10

A una de estas soluciones se añaden 5 partes de un copolímero (S) de fórmula media:

15





Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1016	2.032	3,810
-	1,54	4,80	7,60	10,40
S	0,72	3,44	5,48	8,44

5

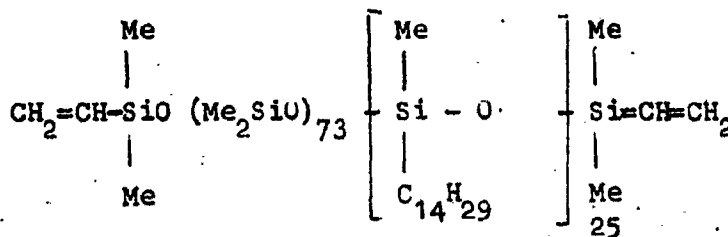
EJEMPLO 25

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestaño y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

10

A una de éstas soluciones se añaden 5 partes de un copolímero (T) de fórmula media:

15



Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

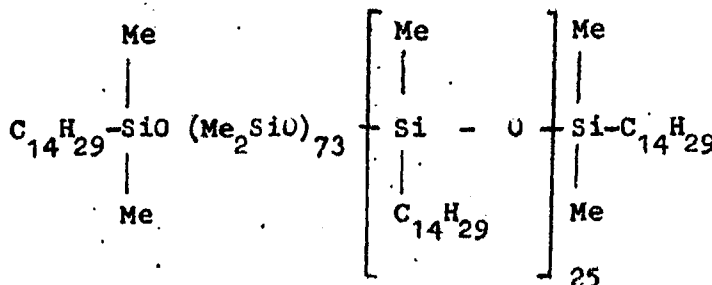


Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,40	4,80	5,76	8,24
T	0,52	3,16	4,48	6,68

EJEMPLO 26

5 Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrógenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

10 A una de éstas soluciones se añaden 5 partes de un copolímero (U) de fórmula media:



Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3,810
-	1,40	4,80	5,76	8,24
U	0,48	3,20	4,88	5,56

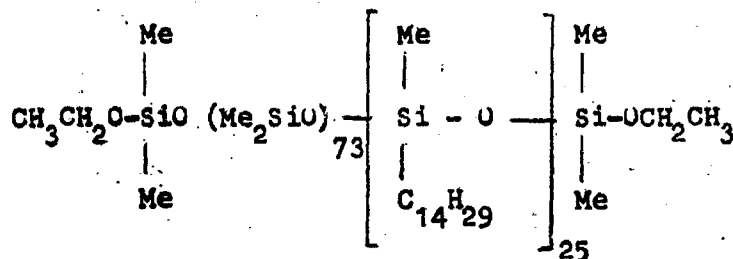
20



EJEMPLO 27

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes del dimetilpolisiloxano terminado en hidroxilo usado en el ejemplo 1, 6 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, 7 partes de diacetato de dibutilestano y 7 partes del aminoalcoxipolisiloxano usado en el ejemplo 2, en 1.200 partes de tolueno.

A una de estas soluciones se añaden 5 partes de un copolímero (V) de fórmula media:



Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino, se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	1,40	4,80	5,76	3,24
V	0,48	2,88	4,64	6,40

EJEMPLO 28

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes de un dimetilpolisiloxano lineal terminado en hidroxilo de viscosidad 70 cs a



25°C, 8 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1, y 0,03 partes de cloruro bis(dietilsulfuro)platino-

so.
A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (A).

Las soluciones así obtenidas se revisten sobre papel pergamino vegetal y los revestimientos se curan en un horno de aire con ventilación forzada a 120°C durante 25 segundos. Las películas curadas de silicona se revisten entonces con una solución disolvente del adhesivo agresivo sensible a la presión usado en el ejemplo 1. A continuación se secan, se laminan, se almacenan y se ensayan como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm) a la velocidad de separación (cm/min.)			
	30,48	1.016	2.032	3.810
-	0,20	0,92	1,16	1,40
A	0,12	0,48	0,88	1,0

EJEMPLO 29

Se preparan dos soluciones de revestimiento, cada una de ellas consistente en 100 partes de un metilvinilpolisiloxano lineal terminado en trimetilsililo conteniendo 15 moles % de grupos vinilo y de viscosidad 125 cS a 25°C, 8 partes del metilhidrogenopolisiloxano usado en el ejemplo 1 y 0,03 partes de cloruro bis(dietilsulfuro)platino-

so.
A una de estas soluciones se añaden 5 partes de copolímero (A).

Las soluciones así obtenidas se revisten,



se curan, se laminan y se ensayan como en el ejemplo 28. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Copolímero añadido	Fuerza de pelado (g/mm)	1.016	2.032	3.810
-	0,28	1,20	1,32	1,68
A	0,12	0,52	0,72	0,92

N O T A

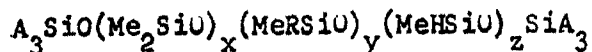
5 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarse en la práctica, de-
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental. También se hace constar
10 que el invento corresponde a dos solicitudes de patentes pre-
sentadas en Inglaterra con los números y fechas siguientes:
49485/74 de 15 de noviembre de 1.974 y 27290/75 de 27 de ju-
nio de 1.975; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
15 que constituye la esencia del referido invento por lo que se
solicita Patente de Invención por 20 años en España; sobre:
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES ORGANOPOLISILO-
XANICAS; caracterizándose por lo siguiente:

20 1.- Procedimiento de obtención de composicio-
nes organopolisiloxánicas, útiles para conferir propiedades de
desprendimiento sobre sustratos, caracterizado porque compren-
de mezclar 100 partes en peso de un polidiorganosiloxano,
en forma de una composición curable de desprendimiento, con

m/c



0,1 a 50 partes en peso de un copolímero que tiene esencialmente la fórmula general:



5 en la que R se elige entre (a) grupos alquilo con al menos 4 átomos de carbono, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo, (b) grupos $-R^1-OR^2$ en donde R^1 es un grupo divalente que contiene al menos 2 átomos de carbono y está unido a silicio por un enlace C-Si, R^2 es un grupo hidrocarburo monovalente y Q es oxígeno o azufre y (c) grupos hidrocarbonoxi que tienen
10 al menos 4 átomos de carbono y están unidos a silicio por un enlace C-Si, A se elige entre grupos R, grupos alquilo inferiores, grupos fenilo, grupos alquenoilo, grupos alcoxi, grupos hidroxilo e hidrógeno, \underline{x} y \underline{z} , que normalmente serán iguales, son cero o un número no superior a 950, \underline{y} es un número de 1 a
15 1.000, \underline{x} y \underline{z} no es inferior a 20 y no superior a 1.000, $\underline{y}/(\underline{x} \underline{y} \underline{z})$ no es inferior a 0,05 y la relación total de R:Si en la composición no es inferior a 1:2.000.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición curable de desprendimiento
20 comprende un diorganopolisiloxano lineal que contiene grupos hidroxilo enlazados por silicio, un agente reticulante elegido entre polisiloxanos que contienen hidrógeno enlazado por silicio, polisilicatos de alquilo, trialcoxiorganosilanos e hidrosilato parcial del mismo y organotriaciloxisilanos, y un catalizador.
25

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición curable de desprendimiento
30 comprende un diorganopolisiloxano lineal que contiene grupos vinilo enlazados por silicio, un polisiloxano que contiene hidrógeno enlazado por silicio y un compuesto de platino.

ME



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición curable de desprendimiento comprende un diorganopolisiloxano lineal que contiene grupos vinilo enlazados por silicio y un catalizador peróxido.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo A es un grupo metilo o vinilo o hidrógeno.

10 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo R contiene de 6 a 30 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el grupo R es un grupo alquilo y contiene al menos 8 átomos de carbono.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque x y z es al menos 40 e $y/(x + y + z)$ es de 0,1 a 0,9.

20 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero se mezcla en una cantidad de 0,5 a 15 partes en peso por 100 partes en peso del diorganopolisiloxano curable.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de grupo R al total de átomos de silicio, en la composición, no es inferior a 1:1.000.

25 11.- Procedimiento de obtención de composiciones organopolisiloxánicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

mle



Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

- 9 FEB. 1976

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEBO Y NOBET
P. Firmado: L. Gomez Acebo

MG