

20 JUL. 1978

10 ES	11	NUMERO	465175	10 AT
	21	FECHA DE PRESENTACION	16.12.1977	



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 688.197	20.5.1976	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L;C09J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 453.506 del 19.11.76
------------------------	---	--

54 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO PARA EL TRATAMIENTO DE UN SUSTRATO SOLIDO PARA MEJORAR EL DESPRENDIMIENTO DE MATERIALES ADHESIVOS DEL MISMO.

71 SOLICITANTE (S)
DOW CORNING CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Midland, Michigan 48640 - ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)
Joseph Adams Colquhoun y Robert Edward Kalinowski, de nacionalidad inglesa y estadounidense respectivamente.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 Esta invención se refiere a nuevas composiciones de
polidiorganosiloxano que son curables por radiación, a un mé-
todo de preparación de un substrato revestido utilizando es-
tas composiciones y a los substratos revestidos producidos
5 con ellas.

 En especial, esta invención se refiere a ciertas compo-
siciones que contienen un mercaptoalquil-polidiorganosiloxa-
no y un monómero vinílico que, cuando se aplican a un subs-
trato como papel y se exponen a una radiación energética
10 como luz ultravioleta, curan rápidamente produciendo un re-
vestimiento que se adhiere al substrato y que proporciona un
desprendimiento controlablemente variable de los adhesivos.

 Los poliorganosiloxanos han sido utilizados para reves-
tir substratos sólidos, como papel, con objeto de mejorar el
15 desprendimiento de los materiales adhesivos de los mismos.
A medida que han mejorado las propiedades adhesivas y el po-
der de sujeción de los materiales adhesivos, ha aumentado la
necesidad de revestimientos de desprendimiento mejorado. Los
20 revestimientos de desprendimiento mejorado también son neces-
arios, entre otras causas, debido a la creciente preocupación
ambiental, al deseo de procesos más rápidos de revestimiento
y curado y a la necesidad de reducir los costes de energía
del proceso.

 Los revestimientos sin disolventes curables por radia-
ción que presentan un desprendimiento excelente de los adhe-
sivos acrílicos agresivos han sido descritos en la solicitud
de patente canadiense 251.522 (presentada el 30 de Abril de
25 1976). Se ha indicado que estos últimos revestimientos son
curables por radiación sin ayuda de un fotosensibilizante;
30 sin embargo, se obtienen curados más rápidos si hay presente

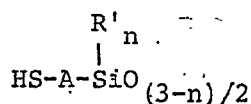
1 un fotosensibilizante, tal como una benzofenona. Desgracia-
damente, ciertos fotosensibilizantes son escasamente solu-
bles en los mercaptoalquil-polidiorganosiloxanos y, por lo
tanto, son de aplicación limitada. Por lo tanto, se han bus-
5 cado composiciones sin disolvente curables por radiación en
las que puedan disolverse cantidades mayores y más efectivas
de ciertos fotosensibilizantes.

También se han buscado composiciones que proporciona-
ran un desprendimiento controlablemente variable de los
10 adhesivos. En la patente estadounidense n° 3.328.482 se des-
cribe una mezcla física íntima de ciertos poliorganosiloxanos
que son curables para formar un elastómero mediante una téc-
nica que no utiliza radicales libres y un poliisobutileno con
un peso molecular superior a 400. Las composiciones de esta
15 última patente estadounidense son curables por radiación si-
no por procesos convencionales de curado por la acción de la
humedad, que son relativamente lentos o por procesos de curado
térmico que requieren mucha energía. La patente estadounidense
20 3.770.687 describe una composición de revestimiento auto-des-
prendible controlada que comprende una solución en un disol-
vente orgánico de un agente desprendedor organosiloxánico muy
conocido y ciertos polímeros orgánicos. Sin embargo, el uso
de disolventes orgánicos en los revestimientos es indeseable
desde el punto de vista ambiental. Por lo tanto, todavía exis-
25 te la necesidad de un revestimiento de organosiloxano curable
por radiación que presente propiedades de desprendimiento con-
trolablemente variables dentro de una amplia gama de valores
de la fuerza de desprendimiento y que esté exenta de disolvente.

30 La reacción de un diorganopolisiloxano con una olefina
polimerizable para producir un polidiorganosiloxano injertado

1 terminado en hidroxilo está descrita en la patente estadouni-
dese 3.436.252. La composición resultante, cuando se utili-
za para comunicar características de desprendimiento al pa-
pel, requiere un agente de curado y un disolvente y no es
5 curable por la radiación.

La reacción de los mercaptoalquil-silanos, siloxanos
y polisiloxanos con materiales vinílicos ha sido descrita
con anterioridad. La patente estadounidense 3.532.729 des-
cribe un método que consiste en preparar una emulsión de un
10 siloxano que contiene como mínimo un 1-% en peso de unida-
des de fórmula general:



15 donde A es un radical alquileo o arileno, R' es un radical
metilo o fenilo y n tiene un valor de 0 a 2;

y después añadir a la emulsión una olefina no polimerizable
o una olefina polimerizable y producir la adición de la ole-
fina no polimerizable al siloxano mediante catálisis con ra-
20 dicales libres o producir la polimerización de la olefina
polimerizable y su adición al siloxano mediante catálisis
por radicales libres. Las emulsiones de la patente estadouni-
dese 3.532.729 son relativamente ricas en silsesquioxano y
son útiles como aditivos de pinturas cuando la olefina es un
25 acrilato, como composiciones de moldeo cuando la olefina es
estireno, como aditivos para comunicar estabilidad térmica y
como agentes para el tratamiento de textiles. Sin embargo,
la patente estadounidense 3.532.729 no describe ni sugiere
una composición sin disolvente que comprenda un mercaptoal-
30 quil-polidiorganosiloxano y un monómero vinílico que cure
formando un revestimiento con una fuerza de desprendimiento.

1 de los adhesivos controlablemente variable.

La polimerización por radicales libres de un monómero vinílico orgánico en presencia de un poliorganosiloxano está descrita en las patentes estadounidenses 3.686.356 y
5 3.923.923. Sin embargo, estas patentes describen composiciones que contienen como mínimo un 40 % en peso de un monómero vinílico orgánico y presentan las características generales de los termoplásticos vinílicos orgánicos.

Los términos "desprendimiento controlado" y "fuerza
10 de desprendimiento controlablemente variable" en el sentido utilizado aquí significan que la fuerza necesaria para separar el adhesivo de la superficie de las composiciones curadas de esta invención, bajo las condiciones de aplicación, curado y medida descritas más adelante, puede ser variada,
15 es decir, aumentada o reducida, por incrementos dentro de una amplia gama de valores mediante el control de la cantidad relativa del monómero vinílico en la composición que ha de ser curada.

Se considera que un revestimiento proporciona un des-
20 prendimiento excelente si para separar el adhesivo del revestimiento es necesaria una fuerza no superior a 38,61 newtons por metro, medida por el método descrito más adelante. Un adhesivo agresivo es un material que requiere una fuerza de
25 por lo menos 460 newtons/metro (N/m) aproximadamente para separar el adhesivo de una superficie de acero inoxidable utilizando ese método de medida.

Esta invención proporciona una composición mejorada que contiene un polidiorganosiloxano, que es curable por ex-
30 posición a una radiación energética, un método de tratamiento de un substrato para conseguir el desprendimiento contro-

1 lado de los adhesivos del mismo y un artículo que comprende
un substrato sólido al que se ha adherido un revestimiento
de poliorganosiloxano curado que proporciona un desprendi-
5 miento controlado de los adhesivos, tales como adhesivos
acrílicos agresivos, aplicados al mismo.

De acuerdo con esta invención, una composición de po-
lidiorganosiloxano curable por radiación, constituida esen-
cialmente por una mezcla de un polidiorganosiloxano bloqueado
terminalmente con un triorganosiloxano, con radicales mercap-
10 toalquilo unidos al silicio, un monómero vinílico y, opcio-
nalmente, un metilvinilpolisiloxano, se aplica a un substrato
sólido y la composición aplicada se expone a una radiación
energética para producir un artículo que comprende un subs-
trato con un revestimiento curado adherido al mismo que pro-
15 porciona un desprendimiento controlablemente variable de los
adhesivos.

Esta invención también cubre una composición curable
por radiación constituida esencialmente por una mezcla de
20 (A) un líquido de polidiorganosiloxano bloqueado terminalmente
con un triorganosiloxano, con una viscosidad mínima de 0,5
pascuales-segundo a 25°C, donde el 50 al 99 % de todos los ra-
dicales orgánicos son metilo, de 1 a 5 % de todos los radica-
les orgánicos son mercaptoalquilo de fórmula $-(CH_2)_nSH$, don-
de n tiene un valor de 1 a 4 inclusive, siendo cualquier ra-
25 dical orgánico restante en (A) radicales alquilo de 2 a 6
átomos de carbono o fenilo; (B) un metilvinil-polisiloxano
compatible con (A) y con un promedio de tres grupos viníli-
cos como mínimo por molécula, siendo la cantidad de (B) de
0 a una cantidad suficiente para proporcionar hasta 10,0 ra-
30 dicales vinilo unidos al silicio por cada radical mercapto-

1 alquilo unido al silicio en la composición y alrededor de 1
a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de (A) de
(C) un monómero vinílico.

5 Esta invención también proporciona un método de trata-
miento de un substrato sólido para mejorar el desprendimien-
to de los materiales adhesivos del mismo, cuyo método consis-
te en: (i) aplicar al substrato la composición curable por
radiación obtenida mezclando las cantidades apropiadas de
10 componentes constituidos esencialmente por (A) y (C) y opcio-
nalmente (B); (ii) exponer la mezcla aplicada a una radiación
energética y (iii) recuperar un artículo que comprende el
substrato al que está adherido un polidiorganosiloxano cura-
do que proporcionará un desprendimiento controlablemente va-
riable de los adhesivos del mismo.

15 El componente (A) es cualquier polidiorganosiloxano
bloqueado terminalmente con un triorganosiloxano de fórmula
 $R_3SiO(R_2SiO)_qSiR_3$, donde el valor de q es tal que la viscosi-
dad del polidiorganosiloxano tiene un valor de por lo menos
500 centipoises (0,5 pascales-segundo) a 25°C. Cada radical
20 R puede ser independientemente un radical alquilo de 1 a 6
átomos de carbono, como metilo, etilo, isopropilo, butilo,
pentilo, hexilo o ciclohexilo o un radical fenilo o mercapto-
alquilo. Los radicales mercaptoalquilo adecuados son los de
fórmula $-(CH_2)_nSH$, donde n tiene un valor de 1 a 4, tal como
25 $-CH_2SH$, $-CH_2CH_2SH$, $-CH_2CH_2CH_2SH$ y $-CH_2CH_2CH_2CH_2SH$. Se prefie-
ren los radicales mercaptopropilo debido a consideraciones
de síntesis, estabilidad y olor. El radical metilo representa
del 50 al 99 % de todos los radicales R. Se prefiere que ca-
da átomo de silicio en (A) contenga como mínimo un radical
30 metilo unido al silicio. El radical fenilo representa de 0 a

1 5 % de todos los radicales R. Preferiblemente, el número de
radicales fenilo es lo más pequeño posible, por ejemplo co-
mo radicales de bloqueo de los extremos, ya que la veloci-
5 dad de curado de las composiciones curadas por radiación es
retardada por la presencia de radicales fenilo unidos al si-
licio. De 1 a 5 % de todos los radicales R son radicales
mercaptoalquilo. Los radicales mercaptoalquilo pueden estar
unidos a cualquiera de los átomos de silicio de (A) pero se
10 prefiere que una mayoría de radicales mercaptoalquilo no sean
terminales, es decir, estén unidos a átomos de silicio no
terminales.

Los polidiorganosiloxanos que se prefieren como com-
ponente (A), por lo tanto, contienen dos unidades de bloqueo
terminal de metildiorganosiloxano por molécula, tal como
15 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{0,5}$ o $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$;
unidades de metilorganosiloxano tales como $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$,
 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ o $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{SiO}$; y unidades de metilmercapto-
alquilsiloxano tales como $\text{CH}_3(\text{HSCH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$ o $\text{CH}_3(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$.
Un polidiorganosiloxano constituido esencialmente por unida-
20 des $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ y unidades
 $\text{CH}_3(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$ es el más preferido. Aunque el polidiorga-
nosiloxano (A) se describe como constituido por unidades tri-
organosiloxano y unidades diorganosiloxano, se sobreentiende
que puede haber en (A) pequeñas cantidades de unidades $\text{RSiO}_{1,5}$
25 que están normalmente presentes como impurezas en los polidi-
organosiloxanos comerciales.

La viscosidad del componente (A) debe tener un valor
de como mínimo 0,5 pascales-segundo (Pa.s) a 25°C, de manera
que una mezcla de las cantidades deseadas de (A), (B) y (C)
30 tendrá una viscosidad tal que la mezcla pueda ser convencio-

1 nalmente aplicada a un substrato y curada. No existe ningún
límite superior conocido para el valor de la viscosidad de
(A); sin embargo, la viscosidad de la mezcla de (A), (B) y
5 (C) debe ser suficientemente baja para que la mezcla sea
fácilmente aplicable al substrato. Para aplicaciones gene-
rales, un límite superior práctico de la viscosidad de la
mezcla de (A), (B) y (C) es aproximadamente 100 Pa.s. Para
las aplicaciones de revestimiento de papel, un límite supe-
rior preferido para la viscosidad de una mezcla de (A), (B)
10 y (C) es aproximadamente 10 Pa.s. Si la viscosidad de la mez-
cla de (A), (B) y (C) es indeseablemente alta, puede mezclar-
se con la mezcla cualquier disolvente orgánico volátil común
como benceno, tolueno, cloruro de metileno o ciclohexano,
para reducir la viscosidad de la mezcla de (A), (B) y (C) a
15 un valor no superior a 100 Pa.s a 25°C, preferiblemente no
superior a 10 Pa.s a 25°C, para las aplicaciones de revesti-
miento de papel. Preferiblemente, el componente (A) tiene
una viscosidad de 0,5 a 100 Pa.s a 25°C para las aplicacio-
nes generales y una viscosidad de 0,5 a 10 Pa.s a 25°C pa-
20 ra las aplicaciones de revestimiento de papel.

El componente (A) puede ser preparado por cualquier
método adecuado que pueda ser utilizado para la preparación
de un polidiorganosiloxano bloqueado terminalmente con un
triorganosiloxano que contiene radicales mercaptoalquilo. Por
25 ejemplo, en un método, un silano que contiene radicales hi-
drolizables unidos al silicio y por lo menos un radical mer-
captoalquilo, tal como $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, es hidro-
lizado y condensado para preparar una mezcla de poliorgano-
mercaptoalquilsiloxanos cíclicos y bloqueados terminalmente
30 con silanol, que después se mezcla con una cantidad apropiada

1 de un diorganociclopolisiloxano adecuado tal como dimetilci-
clopolisiloxano, una cantidad apropiada de una fuente blo-
queadora terminal adecuada tal como un siloxano bloqueado
5 terminalmente con un triorganosiloxano, v.g. decametiltetra-
siloxano o hexametildisiloxano y un catalizador ácido tal
como $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ y se calienta durante 3 a 8 horas. Alternativa-
mente, puede utilizarse un ciclopolisiloxano conteniendo mer-
captoalquilo tal como $[(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiO}]_2$ en lugar de
10 la mezcla de poliorganomercaptoalquilsiloxano en el método
antes descrito. Otros métodos de preparación del componente
(A) resultarán evidentes para los expertos en la técnica de
los polímeros de siloxano.

15 El componente (B) es cualquier metilvinilpolisiloxa-
no que sea compatible con el componente (A) y que contenga
por lo menos tres radicales vinilo unidos al silicio por mo-
lécula. Por el término metilvinilpolisiloxano se entiende
que esencialmente la totalidad de las unidades siloxano de
(B) son unidades metilvinilsiloxano. Se sobreentiende que el
20 componente (B) puede contener cantidades menores de otras
unidades siloxano tales como unidades diorganosiloxano, v.g.
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$; unidades de bloqueo terminal de triorganosiloxano,
v.g. $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ o $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0,5}$; unidades orga-
nosiloxano, v.g. $\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5}$ o $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1,5}$ y unidades hidroxil-
25 siloxano como hidroxidiorganosiloxano, v.g. $(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0,5}$ o
 $(\text{HO})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$, sin desviarse de esta invención. El compo-
nente (B) puede ser cíclico, lineal o ramificado, siempre que
sea compatible con el componente (A). Por ejemplo, el compo-
nente (B) puede ser un metilvinilciclopolisiloxano o un me-
tilvinilpolisiloxano bloqueado terminalmente con hidroxil,
30 tal como $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_2\text{H}$, o un metilvinilpolisiloxano.

1 bloqueado terminalmente con un triorganosiloxano, tal como
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})\text{SiO}]_z\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o
5 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})\text{SiO}]_z\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$. Además, el com-
ponente (B) puede ser un metilvinilpolisiloxano individual
o una mezcla de metilvinilpolisiloxanos, tal como una mezcla
de metilvinilpolisiloxanos lineales y cíclicos. El componen-
te (B) es preferiblemente un metilvinilciclopolisiloxano de
3 a 10 átomos de silicio por molécula. Además, el metilvinil-
10 ciclopolisiloxano puede ser un metilvinilciclopolisiloxano
individual, tal como metilvinilciclotetrasiloxano, o puede
ser una mezcla de dos o más metilvinilciclopolisiloxanos. En
el caso más preferido, el componente (B) responde a la fór-
mula $[\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})\text{SiO}]_z$, dada anteriormente, donde z tiene
un valor de 3 a 10 inclusive.

15 Los metilvinilpolisiloxanos son muy conocidos en la
técnica de los organosilicios. Pueden ser preparados por cual-
quier método adecuado para la preparación de diorganopolisil-
oxanos. Un método conveniente de preparación de un metilvinil-
polisiloxano adecuado es hidrolizar el metilvinildiclorosila-
20 no y destilar los metilvinilciclopolisiloxanos volátiles. La
adición de especies bloqueadoras terminales adecuadas tales
como trimetilclorosilano a la mezcla de hidrólisis da lugar
a poli(metilvinilsiloxanos) lineales bloqueados terminalmente
que también pueden ser destilados.

25 El componente (C) es por lo menos un monómero viní-
lico. Para los fines de esta invención, el monómero viníli-
co (C) puede ser monofuncional, es decir, contener un solo
grupo vinilo por molécula, o multifuncional, es decir, conte-
ner más de un grupo vinilo por molécula. Los monómeros viní-
30 licos son muy conocidos en química orgánica y son conveniente

1 mente agrupados en categorías. Una categoría de monómeros
vinílicos es la clase del estireno. En las composiciones de
esta invención puede utilizarse cualquier monómero adecuado
5 de la clase del estireno, tal como estireno, α -metilestire-
no, viniltolueno, divinilbenceno, estirenos halogenados como
2-cloroestireno o 2,5-dicloroestireno y estirenos oxigenados
como 4-etoxiestireno. Otra categoría de monómeros vinílicos
es la clase de los acrilatos. Puede utilizarse cualquier mo-
nómero de la clase de los acrilatos adecuado en las composi-
10 ciones de esta invención, tales como acrilamida, acrilonitri-
lo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de
etilo, acrilato de 2-etilhexilo, diacrilato de 1,6-hexano-
diol, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimeti-
lolpropano, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de glicidi-
15 lo o metacrilato de 2-metoxietilo. Otros monómeros vinílicos
que son útiles en las composiciones de esta invención son los
miembros de la clase de olefinas activas tales como 1,4-buta-
dieno, acetato de vinilo, éter alietílico, metilvinilcetona,
vinilpiridina, benzoato de alilo y sulfuro de vinilmetilo.

20 Para ser útil en la composición de esta invención,
debe ser compatible con la composición y permanecer en ella
hasta que es curada por lo menos la cantidad deseada del mo-
nómero vinílico mezclado. En el caso de que una parte del
monómero vinílico mezclado se pierda, por ejemplo por evapo-
25 ración, antes de que la composición sea curada, puede mezclar-
se el monómero vinílico en exceso suficiente sobre la cantidad
deseada. La forma más conveniente para impedir la pérdida de
monómeros vinílicos por evaporación consiste en seleccionar
monómeros con unos puntos de ebullición, a la presión atmos-
30 férica, superiores a las temperaturas ambientales, por ejemplo

1 superiores a la temperatura ambiente y preferiblemente superiores a 50°C; sin embargo, si la composición puede ser aplicada y curada en condiciones adecuadas, por ejemplo a temperatura reducida, pueden utilizarse, si se desea, monómeros
5 vinílicos de punto de ebullición más bajo.

Los monómeros vinílicos preferidos son los de la clase del estireno y de la clase del acrilato. Se sobreentiende que el componente (C) puede ser un monómero vinílico individual o una mezcla de dos o más monómeros vinílicos.

10 Un monómero de la clase del estireno muy preferido es el divinilbenceno. Por el término divinilbenceno se entiende de un isómero individual, tal como para-divinilbenceno, o una mezcla de dos o más isómeros, tal como una mezcla de isómeros
15 orto, meta y para, u otras mezclas, muchas de las cuales son productos comerciales que se pueden adquirir en muchas fuentes en calidades variables, tal como 20-25 %, 50-60 % y 97 % de divinilbenceno y que contiene las tres formas isoméricas de divinilbenceno junto con etilvinilbenceno y dietilbenceno. Sin embargo, solamente las partes de estas mezclas que contienen vinilo se consideran como monómero vinílico. El divinilbenceno es muy preferido en las composiciones de esta
20 invención debido a que proporciona un control uniforme del desprendimiento del adhesivo en las composiciones curadas de esta invención.

25 Un monómero de la clase del acrilato altamente preferido es el acrilato de 2-etilhexilo (EHA). El EHA es muy soluble en los mercaptoalquil-polidiorganosiloxanos y por lo tanto puede ser utilizado como diluyente reactivo. El EHA es especialmente útil porque sirve para aumentar la solubilidad
30 de otros monómeros acrílicos y de ciertos fotosensibilizantes

1 en los mercaptoalquil-polidiorganosiloxanos. Por ejemplo,
el triacrilato de trimetilolpropano, que es esencialmente insolu-
ble en el líquido de mercaptopropil-polidiorganosiloxano, pue-
de mezclarse con las composiciones de esta invención en una
5 proporción de hasta 3 partes en peso por cada 100 partes en
peso de monómero acrílico más líquido polidiorganosiloxano,
cuando se mezclan 5 partes de acrilato de 2-etilhexilo.

Las composiciones de esta invención pueden prepararse
mezclando el polidiorganosiloxano bloqueado terminalmente
10 con triorganosiloxano (A) con la cantidad deseada del metil-
vinilpolisiloxano (B) y del monómero vinílico (C), por cual-
quier método adecuado tal como mezcla, agitación, molienda o
volteo. Aunque no es necesario, es posible el uso de disolven-
tes y/o calor para favorecer este proceso de mezcla. Cualquiera
15 disolvente utilizado en el proceso de mezcla puede separarse
antes o después de que las composiciones de esta invención
sean aplicadas a un sustrato.

Una cantidad apropiada de componente (B) que ha de
ser mezclada con las composiciones de esta invención es una
20 cantidad tal que haya de 0 a 10,0 radicales vinilo unidos al
silicio en (B) por cada radical mercaptoalquilo unido al si-
licio en el componente (A). Así, las composiciones de esta
invención son útiles cuando el componente (B) está presente
o está ausente. Aunque no se desea quedar limitado por nin-
25 guna teoría, creemos que el curado de la composición que está
exenta de (B) transcurre a través de la reacción de los grupos
mercaptoalquilo con otros grupos mercaptoalquilo o con el mo-
nómero vinílico o con ambos. Las composiciones de esta inven-
ción también son curables cuando hay presente suficiente me-
30 tilvinilpolisiloxano para proporcionar hasta 10,0, preferible-

1 mente hasta 4,0 y todavía mejor hasta 1,0, v.g. de 0,2 a
1,0, radicales vinilo unidos al silicio en (B) por cada ra-
dical mercaptoalquilo unido al silicio en (A).

5 El monómero vinílico (C) puede ser utilizado en las
composiciones de esta invención en cantidades que varían den-
tro de amplios límites. Así, se ha encontrado que unas can-
tidades de monómero vinílico tan pequeñas como esencialmente
una parte en peso por cada 100 partes en peso del mercapto-
alquil-polidiorganosiloxano (A) son eficaces en las composi-
10 ciones de esta invención, por ejemplo para aumentar la velo-
cidad de curado de la composición. Unas cantidades mayores
de monómero vinílico, por ejemplo 3, 5, 10, 20, 50 y más par-
tes en peso por cada 100 partes en peso del componente (A)
son eficaces en las composiciones de esta invención, por
15 ejemplo para variar controlablemente la fuerza de desprendi-
miento necesaria para separar los materiales adhesivos de la
superficie de la composición curada o para permitir el uso de
fotosensibilizantes más efectivos o de cantidades más efec-
tivas de fotosensibilizantes que son escasamente solubles en
20 el componente (A). Las composiciones en las que el monómero
vinílico está presente en proporciones que oscilan entre
prácticamente 1 y prácticamente 50 partes en peso por cada
100 partes en peso de (A) son las preferidas para obtener
los niveles deseados de desprendimiento de los adhesivos.

25 Las composiciones de esta invención también pueden
contener ingredientes que son comunes a las composiciones cu-
rables por radiación, tales como fotosensibilizantes e inhi-
bidores de la gelificación. Una cantidad efectiva de estos
ingredientes puede ser determinada por simple experimenta-
30 ción.

1 Una composición curable por radiación es más útil
si no cura o gelifica a la temperatura ambiente durante un
periodo de 8 horas como mínimo, preferiblemente durante 24
5 horas como mínimo, después de haber sido preparada. Puede
ser deseable garantizar que no se produce ninguna gelifica-
ción durante un periodo de semanas o meses. Para este fin,
puede mezclarse un inhibidor de la gelificación con las com-
posiciones de esta invención en cualquier momento antes del
curado o gelificación de la composición. En las composicio-
10 nes de esta invención puede utilizarse cualquier inhibidor
adecuado de la gelificación pero los mejores inhibidores co-
nocidos por nosotros en este momento son los fenoles dihidri-
cos y sus derivados alquilados. Más especialmente, los inhi-
bidores son el pirocatecol o la hidroquinona o sus monoéte-
15 res o alquil-hidroquinona o alquil-pirocatecol o sus monoéte-
res. Estos materiales están descritos en la obra "Stabiliza-
tion of Polymers & Stabilizer Processes", una publicación de
la American Chemical Society, 1969. Estos inhibidores son
eficaces a concentraciones tan bajas como aproximadamente
20 50 partes por millón de partes de (A) más (B) más (C), cal-
culado en peso.

 Para aumentar la velocidad de curado de las composi-
ciones de esta invención bajo la acción de la luz ultravio-
25 leta y reducir así el tiempo de curado mínimo, es convenien-
te utilizar una cantidad efectiva de un fotosensibilizante.
Puede utilizarse cualquier fotosensibilizante adecuado tal
como las conocidas cetonas aromáticas, v.g. acetofenona, ben-
zofenona o dibenzosuberona o éter etílico de benzoína o com-
puestos azo como azo-bis-isobutironitrilo. Puede mezclarse
30 cualquier fotosensibilizante adecuado con las composiciones

1 de esta invención en cualquier momento antes del curado de las composiciones. Estos fotosensibilizantes son eficaces a concentraciones tan bajas como aproximadamente 500 partes en peso por cada millón de partes en peso de (A) más (B) más (C).

5 No todos los fotosensibilizantes producen velocidades grandes de curado a concentraciones tan bajas como 500 partes por millón. Además, algunos de estos fotosensibilizantes no presentan una solubilidad suficiente en los líquidos de mercaptoalquil-polidiorganosiloxano para permitir su uso a concentraciones suficientemente altas para facilitar una velocidad de curado rápida (por ejemplo, un tiempo de curado inferior a 5 segundos) de las composiciones en presencia de la luz ultravioleta. Sin embargo, las composiciones de esta invención permiten el uso de mayores concentraciones de fotosensibilizantes debido al efecto solubilizante del monómero vinílico.

15 Además de aumentar la velocidad de curado de las composiciones de esta invención, los compuestos fotosensibilizantes, como la benzofenona, también alteran las características de la superficie, por ejemplo el desprendimiento de los adhesivos, de las composiciones curadas cuando los compuestos se utilizan a concentraciones más altas, por ejemplo de 3 a 5 % en peso, calculado sobre el peso de la composición. También se sobreentiende que las composiciones de esta invención proporcionan un desprendimiento controlablemente variable de los adhesivos permitiendo el uso de cantidades mayores de compuestos fotosensibilizantes así como variando la cantidad y tipo de monómero vinílico que se utiliza.

25 Las composiciones de esta invención pueden contener otros ingredientes no esenciales como pigmentos y aditivos

1 de control de la reología que no interfieren significativamente con el curado por radiación de la composición.

5 Las composiciones de esta invención son útiles como revestimientos desprendibles curables por radiación, aditivos para pinturas, revestimientos de bobinas, tratamiento de textiles, revestimientos repelentes del agua, tintas y similares. Las composiciones de esta invención pueden ser aplicadas y curadas sobre cualquier sustrato sólido adecuado tales como materiales celulósicos, v.g. papel o madera; metales como aluminio, hierro o acero; plásticos como filmes o 10 láminas de polietileno o polipropileno, filmes de polietileno o polipropileno sobre otras superficies como papel, poliámidas como nylon, y poliésteres como Mylar[®] (marca registrada de E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware) y materiales silíceos como cerámicas, vidrio y hormigón. 15

Las composiciones de esta invención son especialmente útiles como revestimientos desprendedores del papel. Las composiciones pueden ser aplicadas en una capa fina sobre la superficie del papel para proporcionar un revestimiento con una 20 masa de aproximadamente 1 gramo por m² de papel revestido. En la forma curada, estos revestimientos delgados desprenden los adhesivos, por ejemplo los adhesivos acrílicos agresivos, con una fuerza que varía con la cantidad de monómero vinílico orgánico utilizada. Se sobreentiende que los revestimientos 25 también pueden ser aplicados en capas más finas o más gruesas siempre que el curado por radiación o revestimiento no resulte perjudicado. En la técnica del revestimiento desprendedor del papel, la cantidad de revestimiento desprendedor generalmente varía aproximadamente entre 0,1 y 2,0 g/m². 30

En el método de esta invención, las composiciones de

1 la misma se aplican a un substrato por cualquier método ade-
cuado como brocha, inmersión, pulverización, rodillo o exten-
dido. La aplicación de las composiciones al papel puede rea-
lizarse por cualquiera de los métodos adecuados conocidos en
5 la técnica del revestimiento del papel como, por ejemplo,
arrastrando un revestidor de cuchilla, un cuchillo de aire,
rodillos encontrados, rodillos de grabado o impresión. Las
composiciones de esta invención pueden ser aplicadas a toda
la superficie de un substrato o a cualquier parte del mismo,
10 a voluntad. Después de que la composición ha sido aplicada,
se prefiere separar cualquier disolvente que pueda haber pre-
sente en la composición aplicada. Preferiblemente no se em-
plea ningún disolvente en la preparación de la composición o
en la aplicación de la composición al substrato.

15 Las composiciones de esta invención son especialmente
útiles porque no se requiere ningún disolvente para preparar
o aplicar las composiciones a un substrato. Como el monómero
vinílico (C) puede actuar como diluyente reactivo, como di-
solvente y/o como modificador de la superficie, v.g. como mo-
20 dificador del desprendimiento del adhesivo, las composiciones
de esta invención tienen amplio uso.

25 La composición aplicada de esta invención se cura ex-
poniendo por lo menos una parte de la misma a una radiación
energética, durante un periodo de tiempo suficiente para cu-
rar la composición expuesta y hacer que la composición expues-
ta se adhiera al substrato. El estado curado de la composi-
ción es determinado por el ensayo de cinta Scotch[®] (marca
registrada de la 3M Company, Minneapolis, Minnesota), descri-
to más adelante. Para ser efectivo como revestimiento despren-
30 dedor sobre un substrato sólido, las composiciones aplicadas

1 curadas de esta invención deben adherirse al substrato con
una fuerza adhesiva mayor que la fuerza adhesiva entre la
composición curada y el adhesivo que ha de ser desprendido.
Preferiblemente, la composición aplicada curada debe pasar
5 el ensayo de frotamiento descrito más adelante. Se sobreentiende que toda la composición aplicada puede ser expuesta a la radiación y curada o solamente puede ser expuesta y curada una parte de la misma, eliminando posteriormente la parte de composición no curada, a voluntad.

10 La radiación energética para los fines de esta invención es una radiación constituida por radiación actínica tal como luz ultravioleta, rayos X o rayos gamma y radiación en partículas como partículas alfa o haces de electrones. El periodo de tiempo durante el cual las composiciones de esta
15 invención deben ser expuestas a la radiación energética para curar la composición y hacerla que se adhiera al substrato, dependerá de la energía de la radiación y de la intensidad de la radiación que incide sobre la composición. Además, la eficacia de la radiación incidente depende de varios factores. Por ejemplo, es sabido que los haces de electrones de
20 baja energía son más eficaces en una atmósfera inerte como nitrógeno que en el aire. También es sabido que la intensidad de la radiación incidente es inversamente proporcional a la distancia entre la fuente de energía y la composición. Cualquiera que sea la forma de radiación energética utilizada en
25 el método de esta invención, las composiciones de la misma se exponen a ella durante un periodo de tiempo suficiente para curar la composición y hacer que se adhiera al substrato.

30 La luz ultravioleta es una forma preferida de radiación energética para curar las composiciones de esta inven-

1 ción debido a su seguridad relativa, a su menor coste y a
sus menores necesidades de energía. Se prefiere con mucho
la luz ultravioleta que contiene radiación con una longitud
de onda de aproximadamente 200 a 400 nanómetros.

5 Las composiciones de esta invención y el método de
la misma proporcionan un sistema único para la preparación
de artículos que comprenden un substrato a cuya superficie,
por lo menos en parte, está adherido un revestimiento de po-
lidiorganosiloxano curado que desprende los adhesivos, tales
10 como los adhesivos acrílicos agresivos, con una fuerza que
es controlablemente variable.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la in-
vención y no deben considerarse como limitativos de la mis-
ma, ya que está adecuadamente delimitada por las reivindica-
15 ciones del apéndice. Todas las partes son partes en peso y
todas las viscosidades se determinaron a 25°C. Todos los va-
lores del desprendimiento fueron medidos en gramos por pul-
gada y convertidos en N/m para esta memoria multiplican-
do por 0,3860886 y redondeando.

20 EJEMPLO 1

Un calderín de resina de tres bocas, provisto de
agitador mecánico, refrigerante a reflujo y un embudo de adi-
ción, se carga con 43,5 partes de $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_n\text{H}$ y
4 partes de hexametildisiloxano. La mezcla agitada se calien-
25 ta a 70-80°C, se añaden 0,25 partes de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ a la mezcla
caliente y se continúa calentando a 70-80°C durante 30 minu-
tos más. Al calderín de resina se añaden a lo largo de una
hora 456,5 partes de dimetilciclopolisiloxano y la temperatu-
ra de reacción se mantiene a 80-90°C. Después se añaden 0,03
30 partes de agua y la mezcla se calienta durante 5,5 horas prác

1 ticamente a 80°C. El $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ se neutraliza con 2,5 partes
de NaCO_3 y se continúa agitando a 80°C durante una hora más.
Se filtra la mezcla y se destila a 150°C y menos de 5 mm de
5 mercurio (667 pascales). El líquido no volátil tiene una vis-
cosidad de 1,62 pascales-segundo y está constituido por 0,78
moles por ciento de unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, 94,26 moles por
ciento de unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ y 4,96 moles por ciento de uni-
dades $\text{CH}_3(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$. Por lo tanto, los radicales orgá-
nicos unidos al silicio del líquido no volátil están consti-
10 tuídos por 2,47 % de radicales $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y 97,53 % de ra-
dicales CH_3- . Por este método se preparan varios polímeros
de silicona con viscosidades variables y constituidos aproxi-
madamente por 5 moles por ciento de unidades $\text{CH}_3(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$
y 95 moles por ciento de unidades $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ y bloqueados ter-
15 minalmente con unidades $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, variando la cantidad
relativa de hexametildisiloxano utilizado.

EJEMPLO 2

Un polímero de silicona preparado por el método del
Ejemplo 1 y con una viscosidad de 1,39 Pa.s se mezcla con di-
20 vinilbenceno al 55 % (el divinilbenceno al 55 % es un produc-
to comercial y contiene 55 % de isómeros de divinilbenceno y
45 % de isómeros de etilestireno e isómeros de dietilbenceno)
para preparar una mezcla que contiene la cantidad de divinil-
benceno al 55 % indicada en la Tabla I. Por cada 100 gramos
25 de polímero más divinilbenceno al 55 % hay presentes 1,5 g de
benzofenona como fotosensibilizante y 25 microlitros de p-me-
toxifenol como inhibidor de la gelificación.

Cada formulación se aplica sobre papel Kraft superca-
landrado, de 40 libras (18,160 kg), utilizando un aplicador
30 de cuchilla para dar aproximadamente 0,7 libras de revestimien

1 to por cada 3000 pies² de superficie del papel (1,1 g/m²).
El revestimiento se expone a una distancia de aproximadamente
80 mm, durante 1,6 segundos, a dos lámparas de presión media
Hanovia (marca comercial) de 20 pulgadas (0,51 m), con una
5 entrada de 200 vatios/pulgada (7,8 kW/m), una salida de 1,4
kW/m en el ultravioleta y un máximo UV a 366 nm. Se conside-
ra que el revestimiento está curado si la superficie adhesi-
va de un trozo de cinta Scotch[®] se adhiere a sí misma des-
pués de haber sido adherida primero al revestimiento y a con-
10 tinuación retirada y doblada sobre sí misma. La adhesión de
cada formulación curada al papel fué determinada frotando el
revestimiento curado con el índice. La adhesión se considera-
ba preferible si no se producía desprendimiento por frota-
miento.

15 Cada formulación curada fué preparada para el ensayo
de desprendimiento de acuerdo con el siguiente procedimiento.
Después de ser envejecido a la temperatura ambiente durante
una noche, el revestimiento curado se recubría con un adhesi-
vo utilizando una solución del adhesivo acrílico Monsanto[®]
20 GMS-263 o del adhesivo SBR 36-6045 de la National Starch. Las
soluciones de adhesivo se aplicaron al revestimiento curado
a un espesor húmedo de 3 mils (66,2^μm) utilizando una Bird
Bar (marca comercial). Los adhesivos aplicados se secaron al
aire a la temperatura ambiente durante un minuto, se calenta-
25 ron a 65°C durante un minuto y después se enfriaron a la tem-
peratura ambiente de nuevo durante un minuto. Se aplicó al
adhesivo seco una lámina de 60 libras (27,240 kg) de Matte
Litho (marca comercial) y el laminado resultante se prensó
a través de dos rodillos de una imprenta de off-set y se enve-
30 jeci6 durante 20 horas a 70°C.

1 Los ensayos de desprendimiento de los laminados se
realizaron enfriando los laminados envejecidos a la tempera-
tura ambiente, cortando los laminados enfriados en tiras de
5 1 pulgada (25,4 mm) y tirando de la lámina adhesiva Matte
(marca comercial) para separarla de la lámina de papel Kraft
(marca comercial)/revestimiento con un ángulo de 180° (π -
radianes) a 400 pulgadas/minuto (0,17 m/s). Se observó la fuer-
za en gramos por pulgada necesaria para separar el laminado.
Una composición que da un valor de la fuerza de desprendi-
10 miento no superior a 38,61 N/m utilizando este ensayo se
considera que presenta un desprendimiento excelente.

La Tabla I contiene los valores de la fuerza de des-
prendimiento (convertidos de g/pulgada en newtons/metro) que
se obtuvieron para varias formulaciones curadas. Obsérvese
15 que la fuerza de desprendimiento del adhesivo acrílico GMS-
263 es directamente proporcional a la cantidad de divinilben-
ceno en la composición.

EJEMPLO 3

20 Se mezclaron 96,4 partes de un polímero de silicona,
preparado por el método del Ejemplo 1 y con una viscosidad
de 1,62 Pa.s con una mezcla de 3,6 partes de divinilbenceno
(al 55 %) y 1,5 partes del fotosensibilizante indicado en la
Tabla II. Cada composición se aplicó sobre papel, se curó
25 con luz ultravioleta y se determinó la fuerza de desprendi-
miento del adhesivo GMS-263 en la forma descrita en el Ejem-
plo 2. El tiempo de curado de una composición es el intervalo
calculado que el papel revestido está expuesto a la luz ultra
violeta a medida que pasa bajo una apertura de exposición
30 de 16 pulgadas (40,6 cm) a velocidades variables. Por ejem-
plo, una velocidad del papel de 50 pies (15,2 m) por minuto

1 da lugar a una exposición de 1,6 segundos. El tiempo de cu-
rado mínimo es la exposición más corta que produce una compo-
sición curada, medido en el ensayo de la cinta Scotch® des-
5 crito en el Ejemplo 2. Obsérvese que estas formulaciones pre-
sentan un desprendimiento excelente excepto en el caso de la
formulación sensibilizada con éter isopropílico de benzofina.

EJEMPLO 4

10 Se preparó una mezcla de 98 partes del polímero de
silicona del Ejemplo 3, 2 partes de divinilbenceno (al 97 %) y
1,5 partes de benzofenona y se curó sobre papel como en
el Ejemplo 2. Después de envejecer, el papel revestido des-
prendía el adhesivo acrílico GMS-263 con una fuerza de 32,82
N/m.

EJEMPLO 5

15 Se mezclaron 100 partes de una mezcla del polímero
de silicona del Ejemplo 3 y una de las siguientes olefinas
polimerizables con 1,5 partes de benzofenona y las composi-
ciones resultantes se aplicaron sobre papel Kraft y se cura-
ron con luz ultravioleta. Una mezcla con un 3,6 % en peso
20 de divinilbenceno (al 55 %) presentó un tiempo de curado mí-
nimo de 1,6 segundos. Una mezcla con un 3,2 % en peso de es-
tireno presentó un tiempo de curado mínimo de 1,1 segundos.
Una mezcla con un 1,6 % en peso de estireno y 1,6 % en peso
de divinilbenceno (al 55 %) presentó un tiempo de curado mí-
25 nimo de 0,9 segundos. Los tres revestimientos curados presen-
taban un desprendimiento excelente de los adhesivos acríli-
cos agresivos después de envejecer durante 24 horas a 70°C.

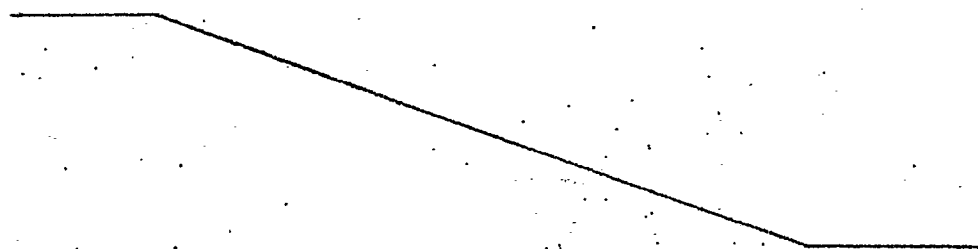
EJEMPLO 6

30 Se utilizó un polímero de silicona preparado por el
método del Ejemplo 1 y con una viscosidad de 1,88 Pa.s para

1 preparar composiciones constituidas por 97 partes de políme-
ro, 3 partes de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_{4-10}$ y o bien 1,55 partes
de benzofenona y 3 partes de diacrilato de 1,6-hexanodiol o
5 bien 1,62 partes de benzofenona y 6 partes de diacrilato de
1,6-hexanodiol. Las composiciones se aplicaron sobre papel
Kraft, se curaron, se envejecieron y se ensayaron como en el
Ejemplo 2. La Tabla III contiene los valores del desprendimien-
to controlablemente variable de estas composiciones y, con
10 fines comparativos de una composición que contiene solamente
polímero y benzofenona y de una composición que contiene polí-
mero, benzofenona y metilvinilciclopolisiloxano. Es evidente
el desprendimiento controlablemente variable.

EJEMPLO 7

15 Un polímero de silicona preparado por el método del
Ejemplo 1 y con una viscosidad de 1,23 Pa.s se mezcló con can-
tidades variables de monómeros acrílicos. Las mezclas se combi-
naron con benzofenona, se aplicaron sobre papel Kraft y se
curaron con luz ultravioleta como en el Ejemplo 2. La Tabla
20 IV contiene la cantidad y el tipo de monómero acrílico uti-
lizado en cada composición. Obsérvese que la composición que
no contiene monómero acrílico cura formando un revestimiento
que es el que presenta la fuerza de desprendimiento más baja
para cualquier adhesivo y con la composición que contiene mo-
nómeros monoacrílicos y/o monómeros multiacrílicos se obtienen
25 valores del desprendimiento más altos.



1

TABLA I

Divinilbenceno al 55 % (% en peso)	Radicales vi- nilo por radical SH	Fuerza de desprendimiento del adhesivo (N/m)	
		GMS-263	SBR 36-6045
13,1	2,0	38,6	52,1
23,4	4,6	52,1	115,8
37,7	8,0	67,6	96,5
54,6	16,1	115,8	se desgarra
70,7	32,2	alta e irre- gular	154,4

5

10

TABLA II

Fotosensibilizante	Tiempo de curado mínimo (segundos)	Fuerza de despren- dimiento del adhe- sivo acrílico GMS-263 (N/m)
Ninguno	2,7	30,89
Benzofenona	1,6	25,10
Bromuro de desilo	1,1	30,89
Eter metílico de benzoína	1,1	32,82
Eter etílico de benzoína	1,1	32,82
Dibenzosuberona	1,1	34,75
Eter isopropílico de benzoína	1,1	40,54

15

20

TABLA III

Metivinilciclo polisiloxano (partes)	Diacrilato de 1,6-hexanodiol (partes)	Benzofe- nona (partes)	Fuerza de desprendi- miento del adhesivo GMS-263 (N/m)
-	-	1,50	23,2
3	-	1,50	27,0
3	3	1,55	36,7
3	6	1,62	52,1

25

30

TABLA IV

	Monómero acrílico (1)		partes (2)		Benzofenona (partes (2))	Fuerza de desprendimiento del adhesivo (N/m)	
	EHA	HDDA	NPGDA	TMPPTA		GMS-263	SBR 36-6045
1	-	-	-	-	1,5 (3)	23,2	15,4
5	-	-	-	-	1,5 (4) (3)	27,0	21,2
	5	-	-	-	1,5	38,6	42,5
	10	-	-	-	3,0	36,7	32,8
	10	-	-	-	5,0	44,4	57,9
10	5	3	-	-	1,5	36,7	36,3
	5	6	-	-	1,5	46,3	44,4
	5	8	-	-	1,5	44,4	46,3
	10	5	-	-	3,0	44,4	50,2
	14	1	-	-	5,0	95,8	70,7
15	17	3	-	-	5,0	79,2	59,8
	-	-	3	-	1,5	44,4	27,0
	5	-	3	-	1,5	46,3	32,8
	5	-	6	-	1,5	44,4	32,8
	5	-	6	-	3,0 (5)	78,4	57,9
20	5	-	8	-	1,5	44,4	46,3
	5	-	-	1	1,5	32,8	30,9
	5	-	-	2	1,5	30,9	30,9
	5	-	-	3	1,5	27,0	21,2
	5	-	-	3	3,0	34,8	36,7

(1) EHA = acrilato de 2-etilhexilo; HDDA = diacrilato de 1,6-hexanodiol; NPGDA = diacrilato de neopentilglicol; TMPPTA = triacrilato de trimetilolpropano

(2) Partes por 100 partes de polímero más monómero acrílico cuando se utilizan 1,5 partes de benzofenona; de otra forma, partes por 100 de polímero más monómero acrílico más benzofenona.

(3) Con fines comparativos solamente.

(4) La composición contiene 3 partes de CH₃(CH₂=CH)SiO₄-10

(5) También contiene 3 partes de dibutilaminoetanol.

1

	Monómero acrílico ⁽¹⁾ (partes ⁽²⁾)				Benzofenona (partes ⁽²⁾)
	EHA	HDDA	NPGDA	TMPTA	
5	-	-	-	-	1,5 (3)
	-	-	-	-	1,5 (4)
	5	-	-	-	1,5
	10	-	-	-	3,0
	10	-	-	-	5,0
10	5	3	-	-	1,5
	5	6	-	-	1,5
	5	8	-	-	1,5
	10	5	-	-	3,0
	14	1	-	-	5,0
15	17	3	-	-	5,0
	-	-	3	-	1,5
	5	-	3	-	1,5
	5	-	6	-	1,5
	5	-	6	-	3,0 (5)
20	5	-	8	-	1,5
	5	-	-	1	1,5
	5	-	-	2	1,5
	5	-	-	3	1,5
	5	-	-	3	3,0

25

(1) EHA = acrilato de 2-etilhexilo; HDDA = diacrilato
TMPTA = triacrilato de trimetilolpropano

(2) Partes por 100 partes de polímero más monómero acrílico
forma, partes por 100 de polímero más monómero acrílico

(3) Con fines comparativos solamente.

30

(4) La composición contiene 3 partes de $\text{CH}_3(\text{CH}_1=\text{CH})\text{Si}$
(5) También contiene 3 partes de dibutilaminoetanol.

TABLA IV

) <u>TMPTA</u>	<u>Benzofenona</u> <u>(partes (2))</u>	<u>Fuerza de desprendimiento del</u> <u>adhesivo (N/m)</u>	
		<u>GM5-263</u>	<u>SBR 36-6045</u>
-	1,5 (3)	23,2	15,4
-	1,5 (4) (3)	27,0	21,2
-	1,5	38,6	42,5
-	3,0	36,7	32,8
-	5,0	44,4	57,9
-	1,5	36,7	36,3
-	1,5	46,3	44,4
-	1,5	44,4	46,3
-	3,0	44,4	50,2
-	5,0	95,8	70,7
-	5,0	79,2	59,8
-	1,5	44,4	27,0
-	1,5	46,3	32,8
-	1,5	44,4	32,8
-	3,0 (5)	78,4	57,9
-	1,5	44,4	46,3
1	1,5	32,8	30,9
2	1,5	30,9	30,9
3	1,5	27,0	21,2
3	3,0	34,8	36,7

lhexilo; HDDA = diacrilato de 1,6-hexanodiol; NPGDA = diacrilato de neopentilglicol; rimetilolpropano

polímero más monómero acrílico cuando se utilizan 1,5 partes de benzofenona; de otra polímero más monómero acrílico más benzofenona.

olamente.

3 partes de $\text{CH}_3(\text{CH}_1=\text{CH})\text{SiO}_{4-10}$
s de dibutilaminoetanol.

1 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para el tratamiento de un sustrato
sólido para mejorar el desprendimiento de materiales adhe-
sivos del mismo, que comprende las etapas de:

10 (I) aplicar mediante medios adecuados tales como brocha,
inmersión, pulverización, rodillo o extendido una ca-
pa continua de una composición líquida curable por ra-
diación a zonas seleccionadas, incluyendo toda la su-
perficie del sustrato, obteniéndose dicha composición
curable por radiación, mediante la mezcla de componen-
tes formados esencialmente por:

15 (A) un líquido polidiorganosiloxano bloqueado terminalmen-
te con un triorganosiloxano, con una viscosidad de por
lo menos 0,5 pascales segundo a 25°C, donde del 50 al
99% de todos los radicales orgánicos son metilo, del
1 al 5% de todos los radicales orgánicos son mercap-
toalquilo de fórmula $-(CH_2)_nSH$, donde n tiene un valor
20 de 1 a 4 inclusive y cualquier radical orgánico restan-
te en (A) es un radical alquilo de 2 a 6 átomos de car-
bono inclusive o fenilo;

25 (B) un metilvinilpolisiloxano, compatible con (A) y con un
promedio de por lo menos tres grupos vinilo por molécu-
la, siendo la cantidad de (B) de 0 a una cantidad su-
ficiente para proporcionar hasta 10,0 radicales vinilo
unidos al silicio por cada radical mercaptoalquilo uni-
do al silicio en la composición y alrededor de 1 a 50
partes en peso, por cada 100 partes en peso de (A), de

(C) un monómero vinílico;

1 (II) exponer por lo menos una parte de la composición apli-
cada a una fuente de radiación de energía selecciona-
da del grupo formado por radiación actínica tal como
5 luz ultravioleta, rayos X, y rayos gamma y radiación
en partículas tal como partículas alfa y haces de
electrones a una suficiente distancia entre la fuente
de radiación y la composición aplicada y durante un
período de tiempo suficiente como para convertir la
composición líquida expuesta en una composición cura-
10 da sólida y unir la composición curada sólida al sus-
trato sólido, y

(III) separar el sustrato sólido con su composición curada
y unida de la fuente de radiación de energía y sepa-
rar cualquier resto de composición líquida curable
15 por radiación no expuesta, proporcionando de esta for-
ma un artículo que comprende un sustrato sólido que
tiene adherido a por lo menos una parte del mismo, un
polidiorganosiloxano curado que proporcionará un des-
prendimiento controlablemente variable de los adhesi-
vos al mismo.
20

2. Un método según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la composición comprende hasta 5% en peso,
basado en el peso de la composición, de un compuesto foto-
sensibilizado y la composición aplicada se expone a la ra-
25 diación con una longitud de onda de 200 a 400 manómetros.

3. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO PARA EL TRATAMIENTO DE UN SUSTRATO SOLIDO PARA
MEJORAR EL DESPRENDIMIENTO DE MATERIALES ADHESIVOS DEL MIS-
30 MO.

~~30~~

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una
página mecanografiadas.

Madrid, 16 diciembre 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25

 30