

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

(11) NUMERO	474620	(10) AI
(21) FECHA DE PRESENTACION	27 OCT. 1978	

5 MAR. 1979

474620

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 27 48 421.5	28 de octubre de 1.977	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(69) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D 1/21H	

(64) TITULO DE LA INVENCION
 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE REVESTIMIENTOS REDUCTORES DE LA ADHESION.

(71) SOLICITANTE (S)
 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
 Dr. Armand de Montigny, Dr. Hans Toepsch, Dr. Werner Büchner.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
 GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para dotar sustratos delgados con un acabado reductor de la adhesión mediante un revestimiento de órganopolisiloxanos.

5 Es conocido que las superficies de papel y otras sustancias sólidas se pueden revestir con órganopolisiloxanos para evitar que las sustancias pegajosas se adhieran firmemente sobre esta superficie (veáse, por ejemplo, W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" (Chemistry and
10 Technology of Silicones"), Weinheim 1968, páginas 520/521 y la patente británica 1.111.156).

Sin embargo, cada vez se imponen mayores exigencias a los procedimientos para la obtención de los revestimientos repeledores de sustancias pegajosas, a base de polisiloxanos. Se exigen procedimientos de revestimiento que sean
15 capaces de conducir a unos revestimientos totalmente endurecidos después de un breve tiempo de calentamiento, se decir, altas velocidades en las máquinas, sin que estas propiedades vayan a costa de otras desventajas. Así, un tiempo de endurecimiento extremadamente corto en un tunel secador no debe conducir
20 a una drástica reducción del tiempo de residencia en el sistema de aplicación que a temperatura de ambiente debe ascender como mínimo a 8 horas:

Por lo tanto sería deseable para los sistemas de revestimiento que reaccionan muy rapidamente a la temperatura de operación tengan un tiempo de procesamiento considerablemente superior a 8 horas a temperatura ambiente. Lo
25 ideal sería si el tiempo de elaboración se limitase solo por la presencia del disolvente existente y no por la gelificación o, en algunos casos, por la inactivación de la mezcla.
30

Procedimientos con velocidades de endurecimiento relativamente altas con un tiempo de procesamiento suficientemente largo son conocidos. La alta velocidad se logra sin embargo en los procedimientos del actual estado de la técnica debido a que las temperaturas de endurecimiento se encuentran relativamente altas, encontrándose la temperatura mínima en la cual es posible una velocidad económica y donde se presentan revestimientos endurecidos con seguridad en el caso más favorable en unos $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Estas temperaturas limitan naturalmente el número de los sustratos que se pueden recubrir. No se pueden recubrir, por lo tanto, por ejemplo las láminas de materiales que permiten temperaturas de máximo 100°C . Tales láminas solo se pueden recubrir con los medios de recubrimiento de los procedimientos del actual estado de la técnica cuando se aceptan tiempos de endurecimiento de 60 segundos y más y, en caso dado, inicialmente se tolera un revestimiento aún no totalmente endurecido.

Por la patente US 3.385.727 se conoce, por ejemplo, una composición cuyo endurecimiento se basa en la reacción de alquiltriaciloxisilanos con α , ω -poliorganosiloxandioles en presencia de compuestos de estaño orgánicos. Como indican los ejemplos correspondientes, los tiempos de endurecimiento se encuentran en el orden de 60 segundos.

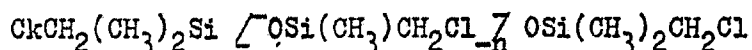
La adición del isocianato orgánico con más de dos clases de isocianato conduce según la publicación alemana DOS 2.235.673 a unos revestimientos especialmente bien endurecidos, pero el tiempo de endurecimiento no se reduce en la medida deseada (publicación alemana DOS 2.135.673, página 5).

Por la patente británica 1.181.347 se conoce un procedimiento en el cual la reticulación del poliorganosilo-

xandiol se realiza mediante una mezcla de metil-hidridopolisiloxano y un silicato con grupos monoalquilglicol éter disociables en presencia de un isocianato orgánico con más de dos grupos isocianato, que es soluble en disolventes orgánicos.

5 Tampoco en este caso es suficiente la velocidad de endurecimiento (ejemplo 6). Como se aprecia por el ejemplo nº 5 de la patente británica 1.181.347; el tiempo de procesamiento es además totalmente insuficiente si se supone que el posible tiempo de procesamiento debe ser como mínimo el de la duración de una jornada de trabajo, es decir, 8 horas. Frecuentemente se necesitan sin embargo también tiempos más largos.

10 El objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la obtención de revestimientos reductores de la adhesión sobre sustratos de capa delgada mediante aplicación de una mezcla, conteniendo disolvente, compuesta de (A) α, ω -poliórganosiloxandioles, (B), 15 órganosiloxanos conteniendo Si-H, (C) alquil- ó bien alquenil-triacetoxisilanos, (D) isocianatos orgánicos con más de dos restos isocianato y (E) catalizadores endurecedores, caracterizado porque antes del endurecimiento al producto de reacción (F) se agrega un clorometilpolimetilsiloxano de fórmula



20 donde n tiene un valor de 2 - 200, con cantidades como máximo equivalentes de una amina primaria cuyo resto orgánico se compone de un resto alquilo o bien de un resto cicloalquilo con 25 4 - 18 átomos de carbono.

El procedimiento de la presente invención no presenta las desventajas arriba mencionadas. Los tiempos de endurecimiento asombrosamente cortos a 80°C no van a expensas

de la calidad de la película que posee una dureza excelente y es resistente a los disolventes orgánicos presentes en los adhesivos comerciales. Además tampoco va a costa de los tiempos de elaboración que, según la concentración de los componentes oscila entre 24 horas y 48 horas, sin que hallan de estar presentes cetonas orgánicas.

Ante todo no era de preveer que las características cualitativas particulares se lograra mediante adición de un componente morfolina, ya que un componente de este tipo, comenzando con la preparación de la mezcla, habría de neutralizar totalmente los grupos ácidos del agente reticulador (c).

Sin embargo, el uso del procedimiento de la presente invención no está limitado solo a las operaciones de revestimiento a temperaturas inferiores a 100°C. A temperaturas de alrededor de 150 hasta 200°C, posibles en las modernas instalaciones de revestimiento, se logran unos tiempos de endurecimiento extremadamente cortos que frecuentemente corresponden a un múltiplo de la velocidad del endurecimiento de los sistemas de los procedimientos del actual estado de la técnica.

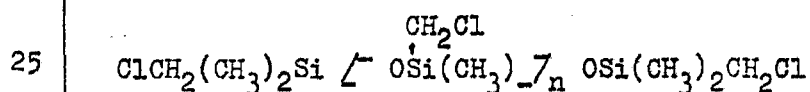
Los α , ω -poliórganosiloxandioles empleados según la presente invención, que preferentemente llevan exclusivamente restos metilo, ya son conocidos. Estos tienen una viscosidad de aproximadamente 10^5 hasta 10^7 cP a 20°C, pudiendose ajustar estas viscosidades, si es necesario, mediante mezcla. Asimismo son conocidos los metilsiloxanos que contiene hidrógeno, que preferentemente tienen una estructura lineal y que están bloqueados en ambos extremos por grupos de trimetilsiloxi. Tienen preferencia los compuestos con aproximadamente 10 hasta

50 unidades de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}$. Estas se emplean en cantidades de aproximadamente un 0,3 hasta 20% en peso, referido al poliorganosiloxandiol presente.

5 Los alquil- o bien alquenciltriacetoxisilanos empleados se utilizan en cantidades de aproximadamente un 8 hasta 20, preferentemente un 12 hasta 16% en peso, referido a (A). Se conocen, por ejemplo, por la publicación alemana DOS 2.135.673. Los restos alquilo o alquencilo tienen preferentemente hasta 4 átomos de carbono. Con preferencia se emplean
10 los viniltriacetoxisilanos.

También los poliisocianatos orgánicos con conocidos (véase por ejemplo la publicación alemana DOS 2.135.673). Se emplean en un 6 hasta 35% en peso, referido a (A). Los carboxilatos de metal pesado, asimismo conocidos como catalizadores de endurecimiento, o los carboxilatos dialquilestánicos
15 son, por ejemplo, acetato dibutilestánico, octoato estánico, dilaurato dibutilestánico. Sus cantidades de empleo ascienden a un 1 hasta 20% en peso referido a (A) preferentemente a un 2 hasta 8%. Con preferencia se emplean el diacetato dibutilestánico.
20

El aminosiloxano empleado según la presente invención es un producto de reacción de un clorometilpolisiloxano de fórmula



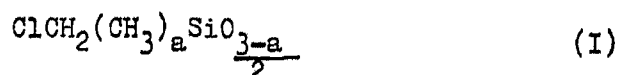
donde n representa un número de 2 hasta 200, preferentemente 4 hasta 100, con cantidades equivalentes máximas en aminas primarias orgánicas, donde el resto orgánico representa un resto lineal o cíclico, alifático, con 4 a 18 átomos de carbono.
30

La clase de las aminas orgánicas primarias se determina menos por sus propiedades químicas como por su accesibilidad, propiedades de manipulación, propiedades fisiológicas y similares.

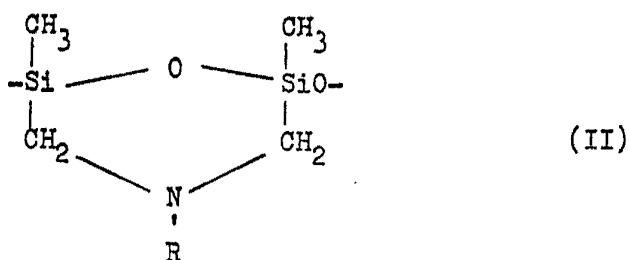
5 Compuestos adecuados son, por ejemplo: butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, 2-etilhexilamina, y alilamina.

10 Los clorometilclorosilanos se transforman por co-hidrólisis y ulterior equilibración ácida en los clorometilsiloxanos deseados. La reacción con las aminas se efectúa en un disolvente orgánico, tal como por ejemplo tolueno, xileno o benceno. Aquí se ha de cuidar de que se empleen cantidades de amina máximas equivalentes. De esta manera se da preferencia a la formación de estructuras de disilamorfolina de manera que, según la cantidad de amina agregada, se presentan agrupaciones de fórmula

15



donde a significa 1 ó 2 y de fórmula



20 donde R está fijado por las indicaciones realizadas más arriba. Sin embargo se debieran reaccionar como mínimo un 20%, preferentemente un 30-80% de las unidades de clorometilsiloxi.

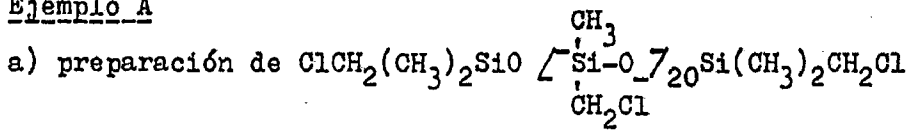
Las cantidades de producto de reacción empleadas ascienden aproximadamente a un 0,5 - 10% en peso, referido

a (A), preferentemente a un 1 hasta 5% en peso. La aplicación de las mezclas sobre los sustratos cuya adhesibilidad ha de ser reducida se efectua por procedimientos usuales, por ejemplo, por inmersión, laminación, pulverización, aplicación a brocha, riego, etc. El endurecimiento se efectua, según la naturaleza del sustrato, entre 80 y 200°C.

El procedimiento de la presente invención se ilustra a continuación con más detalle con ayuda de los ejemplos que sigue (los porcentajes indicados son porcentos en peso).

EJEMPLOS.-

Ejemplo A



Una mezcla de 129 g [0,9 moles] de $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ y 1.471 g [9 moles] de $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ se introducen en 3.600 g de H_2O , bajo agitación, teniendo cuidado de que durante la adición la temperatura no suba esencialmente por encima de los 30°C. Terminada la adición la mezcla se agita durante otra hora. La fase acuosa se retira del producto del producto de hidrólisis y se desecha.

La fase siloxano se seca y después se equilibra a 150°C durante 5 horas (3% de tierra de blanqueo).

Rendimiento: 894 g ; n_D^{20} : 1,4689; % de Cl:32,6%

b) preparación del disilamorfolinsiloxano

432 g del clorometilsiloxano de arriba [3,97g de equivalentes de cloro] se mezclan con 1800 g de tolueno seco y se calienta a 60°C. A esta solución se gotea en el transcurso de 120 minutos una mezcla de 1.212 g de trietilamina [12,00 moles], 196,4 g de ciclohexilamina [1,984 moles] y

1200 g de tolueno. Terminada la adición se agita durante dos horas a 60°C, se enfria y se filtra. A continuación se concentra el filtrado a 110°C de manera que se forme una solución toluénica aproximadamente al 28-30%. Después de haber enfriado se filtra a través de un agente auxiliar de filtración.

Rendimiento: 1600 g de una solución toluénica de siloxano aproximadamente al 28%.

El análisis N del producto, liberado del disolvente, muestra los siguientes valores: % de N básico: 3,08; % de N primario: 0,01; % de N secundario: 0,26 y % de N terciario: 2,82.

La estructura de disilamorfolina está confirmada por la espectroscopia infrarrojo. En los ejemplos a continuación se empleó en cada caso, con excepción del ejemplo 3, la solución al 28%.

EJEMPLO 1.-

20 g de α, ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 10^7 cP a 20°C se disuelven en 80 g de tolueno y se mezcla con 1,5 g de un metil-hidridosiloxano terminalmente bloqueado con trimetilsiloxi con unas 30 unidades de $\text{CH}_3\text{-Si(H)O}$.

300 g de tolueno, 2,8 g de viniltriacetoxisilano, 0,9 g de la solución de disilamorfolinsiloxano del ejemplo A y 1,6 g de diacetato dibutilestánico se agregan a esta mezcla bajo agitación. A continuación se agregan 7,5 g de solución al 30% de N,N'-N''-tris-(6-isocianatohexil)-biuret en tolueno, bajo ulterior agitación.

Empleando esta solución se efectúan una serie de recubrimientos secando en un horno que no tiene ningún dispositivo para la circulación interior de aire.

	Tiempo [horas]	Tempe- ratura [°C]	Tiempo B [segundos]	Sustra- to	Espá- tula [nº]	Endure- cimiento	Resistencia a los disolven- tes
	0	85	15	papel	30	+	+
	1	"	"	"	"	+	+
	2	"	"	"	"	+	+
	3	"	"	"	"	+	+
5	4	"	"	"	"	+	+
	5	"	"	"	"	+	+
	10	"	"	"	"	+	+
	Serie experimen- tal 2						
	Tiempo A [horas]	Tempe- ratura [°C]	Tiempo B [segundos]	Sustra- to	Espá- tula [nº]	Endure- cimiento	Resistencia a los disolven- tes
	0	150	7	papel	30	+	+
	1	"	"	"	"	+	+
	2	"	"	"	"	+	+
	3	"	"	"	"	+	+
	4	"	"	"	"	+	+
	5	"	"	"	"	+	+
10	10	"	"	"	"	+	+
	Serie experimen- tal 3						
	Tiempo A [horas]	Tempe- ratura [°C]	Tiempo B [segundos]	Sustra- to	Espá- tula [nº]	Endure- cimiento	Resistencia a los disolven- tes
	0	150	7	papel	50	+	+
	10	"	"	"	"	+	+
	Serie experimen- tal 4						
	Tiempo A [horas]	Tempe- ratura [°C]	Tiempo B [segundos]	Sustra- to	Espá- tula [nº]	Endure- cimiento	Resistencia a los disol- ventes
	0	85	15	pelícu- la de po- lietile- no	30	+	+
	1	"	"	"	"	+	+
	2	"	"	"	"	+	+
25	3	"	"	"	"	+	+
	4	"	"	"	"	+	+
	5	"	"	"	"	+	+
	10	"	"	"	"	+	+
	Tiempo A: Período desde el momento de la preparación de la mez- cla hasta su aplicación.						
30	Tiempo B: Tiempo de endurecimiento.						

Rasqueta: Para dificultar la información sobre el endurecimiento bajo condiciones más difíciles se aplicaron sobre el sustrato grandes cantidades de la mezcla con una rasqueta del nº 50.

5 Endurecimiento: El endurecimiento se comprobó 15 segundos después de haber abandonado el material revestido el horno mediante vigoroso frote con la yema del dedo. Si se aprecian las más ligeras marcas (el control visto contra la luz), el enjuiciamiento es negativo.

10 Resistencia a los disolventes: La resistencia a los disolventes se comprobó mediante frote con una muñequilla de algodón impregnada con acetato de etilo. Cuando las películas no son resistentes a los disolventes se forman estrias que se pueden teñir con solución alcohólica de rodamina al frotar repetidas veces (10 veces) bajo una presión de unos 150-200 ponds (en caso dado control en la báscula). Este ensayo rápido se realiza en el transcurso de los 15 minutos a partir del momento en que el material abandona el horno de secado.

15 EJEMPLO 2.-

20 La solución preparada en el ejemplo 1 se compara con una mezcla preparada según el ejemplo 3 (publicación alemana DOS 2.135.673):

Tiempo A [horas]	Temperatura	Tiempo B	Sustrato	Endurecimiento	Producto
0	150	7	papel	+	Ejemplo 1
0	150	7	"	-	" 3
0	150	10	"	-	" 3
0	150	15	"	+	" 3
1	85	15	"	+	" 1
1	85	15	"	-	" 3
1	90	30	"	-	" 3
1	90	60	"	-	" 3

25 EJEMPLO 3.-

30 Se repite la mezcla preparada en el ejemplo 1

con excepción de que como disilamorfolinisiloxano se emplea un producto a) conteniendo 1,56% de N terciario y b) conteniendo un 2,64% de N terciario. Tanto para a) como para b) valen los siguientes datos:

5	Tiempo A	Tempera- tura	Tiempo B	Sustrato	Endureci- miento	Resistencia a los disolven- tes
	0	85	15	papel	+	+
	8	"	"	"	+	+

EJEMPLO 4.-

10 a) 50 kg de una mezcla según el ejemplo 1 se aplican a una película de polietileno HD "Corona-pretratada" en una máquina de revestimiento con ayuda de un rodillo de revestimiento de reversa. La temperatura del tunel secador era de 85°C. Después de un período de residencia de 10 segundos en el tunel la película de siloxano está endurecida hasta el punto de ser resistente al frote.

15 La comprobación de la resistencia a los disolventes se comprobó como descrito en el ejemplo 1 con excepción de que el ensayo se realizó ya después de 10 minutos de almacenamiento al aire. Los resultados eran positivos.

20 b) En un ulterior experimento a máquina la mezcla de arriba se modificó incrementando en un tercio la cantidad de N,N,N"-tris-(6-isocianatohexil)-biuret empleada. La película de siloxano era totalmente resistente al disolvente acetato de etilo inmediatamente después de abandonar el tunel de secado.

25 La resistencia al pelado, efectuado con Tesaband 659 (fabricante firma Beiersdorf AG), se encontraron en 2 - 4 g/cm de ancho de cinta. Estos valores valen tanto para las mediciones en las películas recién siliconizadas (comienzo de la comprobación inmediatamente después de abandonar el tunel secador) como a las medidas que se efectuaron después de

30

almacenar la película durante 4 días.

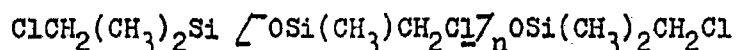
5 Ensayos paralelos con un agente de revesti-
miento de silicona convencional dió, en los ensayos que se
efectuaron inmediatamente después de abandonar el tunel seca-
dor, valores que eran como mínimo 5 veces más altos. Los ensa-
yos efectuados después de almacenar durante 4 días dieron
valores que variaron de 2 a 4 g/cm de ancho de cinta. Además,
el endurecimiento hasta ser resistente al frote necesitó un
tiempo de residencia más largo en el tunel secador.

10 La reducción de la adhesión de la tinta Tesa-
band 659 después de un almacenamiento bajo presión de 7 días
a 60°C en contacto con la película, que se había siliconizado
según b) era inferior a un 6%.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no
alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de revestimientos reductores de la adhesión sobre sustratos delgados por aplicación de una mezcla conteniendo disolvente compuesta de (A) un α, ω -poliórganosiloxandiol, (B) un órganosiloxano conteniendo grupos Si-H, (C) un alquil- ó alquenil-triacetoxisiloxano, (D) un isocianato orgánico con más de dos restos isocianato y (E) un catalizador endurecedor, caracterizado porque antes del endurecimiento a la mezcla se le incorpora el producto de reacción (F) de un clorometilpolimetilsiloxano de la fórmula general

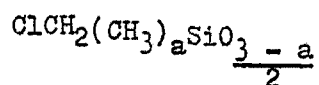


donde n tiene un valor de 2 hasta 200, con una cantidad molar como máximo equivalente de una amina primaria, cuyo resto orgánico se compone de un resto alquilo, alquenilo o cicloalquilo con 4 hasta 18 átomos de carbono.

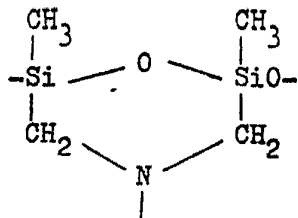
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina primaria es ciclohexilamina.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina primaria es butilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina o alilamina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción (F) contiene agrupaciones de fórmula general



donde a es 1 ó 2, y agrupaciones de fórmula general



5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque N tiene un valor de 4 hasta 100.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de reacción (F) se agrega en una cantidad de un 0,5 hasta 10% en peso, referido al ingrediente (A).

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el producto de reacción (F) se agrega en una cantidad de 1 a 5% sobre la misma base.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ingrediente (A) tiene una viscosidad de 10^5 hasta 10^7 cP a 20°C .

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el ingrediente (A) es un α, ω -polidimetilórganosiloxandiol.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el ingrediente (B) tiene 10 hasta 50 unidades de $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}$.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el ingrediente (B) está presente en una cantidad de un 0,3 a 20% en peso, referido al ingrediente (A).

5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el ingrediente (C) está presente en una cantidad de un 8 hasta 20% en peso, referido al ingrediente (A).

10 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el ingrediente (C) es viniltriacetoxisilano.

15 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el ingrediente (D) está presente en una cantidad de un 6 a 35%, en peso, referido al ingrediente (A).

15 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el ingrediente (E) es diacetato dibutilestánico, octoato estánico o dilaurato dibutilestánico.

20 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el ingrediente (E) se emplea en una cantidad de un 1 a 20% en peso, referido al ingrediente (A).

17.- Procedimiento para la obtención de reves-

5

timientos reductores de la adhesión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 27 OCT. 1970

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y ROMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz