RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 482 614**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 09775**

(54) **Composition aqueuse pour former une couche de revêtement de séparation.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 09 D 5/02, 3/82.**

(22) Date de dépôt..... 15 mai 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 16 mai 1980, n° 65565/80.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 20-11-1981.

(71) Déposant : Société dite : NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Isao Mune, Kihachi Suzuki et Toshimitu Okuno.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition aqueuse pour former une couche de revêtement de séparation. Plus particulièrement, l'invention concerne une composition aqueuse sous forme d'une émulsion ou d'une solution pour former une couche de revêtement de séparation sur un support non perméable constitué d'une feuille ou d'une pellicule, ce support convenant à la production de feuilles pour la protection des surfaces, de rubans autocollants et similaires.

On unit une feuille de protection des surfaces à une tôle métallique, une plaque de matière plastique décorative, une glace ou similaires par l'intermédiaire d'une couche adhésive pour éviter la formation de rayures ou d'éclats sur la surface pendant le stockage ou le transport ou pour protéger une surface métallique lors de la mise en oeuvre. De telles feuilles de protection des surfaces sont décrites en détail par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 600 268.

La feuille de protection des surfaces est enroulée sur une bobine et fournie ainsi sous forme d'une bande autocollante. Donc, une couche adhésive d'une feuille support est en contact avec le revers de la feuille support. Il est donc nécessaire que le revers de la feuille support porte une couche de revêtement de séparation pour que la couche adhésive et le revers de la feuille support qui sont en contact mutuel puissent être facilement séparés entre eux. Il est de plus nécessaire que la couche de revêtement de séparation soit fortement unie au revers de la feuille support pour qu'elle ne soit pas décollée par la couche adhésive, car si la couche de revêtement de séparation est enlevée par la couche adhésive, lorsqu'on unit la feuille de protection des surfaces à une tôle métallique ou similaires, la couche de revêtement de séparation enlevée s'attache à la surface de la tôle métallique ou similaires et la salit.

On peut citer, comme compositions utilisées à ce jour pour former une telle couche de revêtement de séparation sur un support pour feuilles de protection des surfaces et pour rubans adhésifs autocollants, une solution d'un copolymère de (méth)acrylate d'octadécyle-acide (méth)acrylique, des solutions de silicone, etc.

Les couches de revêtement de séparation produites à partir de ces compositions connues ne sont pas totalement satisfai-

santes ; par exemple les couches de revêtement de séparation produites à partir des solutions de copolymère ont des caractéristiques de séparation insuffisantes (elles empêchent mal la couche adhésive de coller au revers du support) et bien que les solutions de silicone produisent des couches de revêtement de séparation ayant d'excellentes caractéristiques de séparation, ces excellentes caractéristiques nuisent à d'autres caractéristiques.

Lorsqu'on revêt la feuille support de la solution de silicone et que l'on cuit, l'adhésion entre la couche de revêtement de séparation formée et la feuille support est insuffisante en raison de ses propriétés physiques propres. La couche de revêtement de séparation à base de silicone ainsi formée se décolle facilement. En particulier lorsqu'on applique la solution de silicone à une feuille support constituée de chlorure de polyvinyle plastifié, le décollement de la couche de revêtement de séparation à base de silicone est accéléré par le transfert des plastifiants à partir de la feuille support. Ceci pose des problèmes : les caractéristiques de séparation de la couche de revêtement de séparation sont réduites et lorsqu'on unit la feuille de protection des surfaces ainsi obtenue à une tôle métallique ou similaires, des écailles fines de la pellicule de revêtement décollée se fixent à la tôle métallique ou similaires et la salissent.

De plus on utilise généralement les compositions précédentes sous forme d'une solution formée avec un solvant organique. L'emploi de tels solvants organiques n'est pas souhaitable car ils peuvent provoquer des incendies, des explosions, etc. et de plus ils sont quelque peu toxiques et peuvent provoquer une pollution atmosphérique.

On a proposé une composition aqueuse pour former une couche de revêtement de séparation sans employer un solvant organique, comme décrit dans la demande de brevet japonais publiée non examinée n° 139835/76. On applique cette composition aqueuse à un substrat, en particulier un substrat perméable, tel qu'un papier, un non-tissé ou un tissu. Par application de la composition aqueuse, on peut effectuer simultanément un contre-apprêtage dû à une pénétration partielle de la composition aqueuse dans le support perméable et la formation

d'une couche de revêtement de séparation sur le support. La composition aqueuse est constituée de 100 parties en poids, en matières solides, d'une émulsion de résine et de 0,5 à 100 parties en poids, en matières solides, d'une émulsion de silicone. Cependant on a constaté que, lorsqu'on applique la composition aqueuse à une feuille support non perméable, on ne peut pas former, comme couche la plus superficielle, une couche de revêtement de silicone complète, si bien que la couche de revêtement de séparation a des caractéristiques de séparation médiocres. De plus les caractéristiques de séparation de la couche de revêtement de séparation sont nettement réduites lorsqu'on laisse cette couche séjourner à des température et à des humidités importantes pendant des durées prolongées.

L'invention a pour objet une composition aqueuse pour former une couche de revêtement de séparation ayant une bonne adhésion à une feuille non perméable et non poreuse, en particulier une feuille de chlorure de polyvinyle plastifié ou une feuille de polyoléfine, qui a de bonnes caractéristiques de séparation et qui est fortement unie à une feuille support.

La demanderesse a découvert que l'on peut atteindre cet objectif lorsqu'on mélange deux types particuliers de composants aqueux à base de polysiloxanne et une résine aqueuse ayant une bonne affinité pour une feuille support non perméable dans une gamme déterminée des proportions.

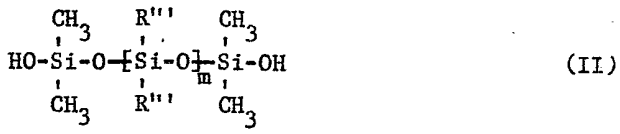
L'invention concerne une composition aqueuse constituée de :

100 parties en poids (en matières solides) d'un mélange de (A) 100 parties en poids (en matières solides) d'un composant aqueux à base d'organohydrogénopolysiloxanne contenant au moins 3 atomes d'hydrogène unis au silicium dans sa molécule et représenté par la formule (I)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad R'' \quad CH_3 \\ R'\text{-}Si\text{-}O\text{-}\left[Si\text{-}O\right]_n\text{-}Si\text{-}R' \\ CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array} \qquad (I)$$

où R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle ou alcényle,

et n est un nombre entier de 5 à 500, et (B) d'environ 100 à 2 000 parties en poids (en matières solides) d'un composant aqueux à base de diorganopolysiloxanne contenant un radical hydroxy uni au silicium à chacune de ses extrémités, représenté par la formule (II)



(II)

où R"' représente un radical hydrocarboné monovalent qui peut être substitué, et m est un nombre entier de 100 à 15 000, et

d'environ 20 à 100 parties en poids (en matières solides) d'une résine aqueuse filmogène,

la teneur en matières solides de la composition aqueuse étant comprise entre environ 1 et 60% en poids.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

L'organohydrogénopolysiloxanne représenté par la formule (I) du composant (A) contient au moins 3 atomes d'hydrogène unis au silicium dans sa molécule. De préférence cet organohydrogénopolysiloxanne est tel que, dans le motif $-[R''Si(CH_3)O]_n-$ de la formule (I), le rapport moyen de R" = hydrogène à R" = alkyle, aryle ou alcényle est compris entre environ 0,25/1 et 1,0/1 et n est un nombre entier de 5 à 500. En particulier on utilise de façon avantageuse un organohydrogénopolysiloxanne ayant une viscosité (mesurée avec un viscosimètre de type B, et il en est de même ci-après) d'environ 10 à 100 cSt à 25°C. Des exemples de tels organohydrogénopolysiloxannes appropriés sont le méthylhydrogénopolysiloxanne, l'éthylhydrogénopolysiloxanne et le vinylhydrogénopolysiloxanne. On utilise ces composés sous forme d'une émulsion ou d'une solution aqueuses. Dans la présente description les termes "composant aqueux à base d'organohydrogénopolysiloxanne", "composant aqueux à base de diorganopolysiloxanne" et "résine aqueuse" englobent les émulsions (ou dispersions) aqueuses et les solutions aqueuses.

Pour préparer le composant aqueux à base de diorganopolysiloxanne, composant (B), on émulsionne ou dissout le diorganopolysiloxanne représenté par la formule (II) dans un milieu aqueux. De préférence on utilise une émulsion aqueuse obtenue par polymé-

sation en émulsion de silane ou de siloxanne. La viscosité du diorganopolysiloxanne lui-même est généralement d'environ 10 000 à 1 000 000 cSt à 25°C, de préférence d'environ 50 000 à 500 000 cSt à 25°C. Un diorganopolysiloxanne ayant une viscosité inférieure à environ 10 000 cSt forme une couche de revêtement de séparation ayant une résistance mécanique et une élasticité médiocres. Dans le cas d'un diorganopolysiloxanne ayant une viscosité supérieure à environ 1 000 000 cSt, la vitesse de réaction entre les composants (A) et (B) est ralentie.

On mélange cet organohydrogénopolysiloxanne et ce diorganopolysiloxanne sous forme de composants aqueux. On ajoute le composant aqueux à base de diorganopolysiloxanne à raison d'environ 100 à 2 000 parties en poids (en matières solides), de préférence d'environ 300 à 1 000 parties en poids, pour 100 parties en poids (en matières solides) du composant aqueux à base d'organohydrogénopolysiloxanne.

Comme catalyseur provoquant le durcissement des deux polysiloxannes, on utilise un acide, un alcali, une amine, un sel organométallique ou similaires. La quantité de catalyseur ajoutée est comprise entre environ 0,1 et 10 parties en poids pour 100 parties en poids (en matières solides) du mélange des composants aqueux (A) et (B), bien qu'elle puisse varier selon la vitesse de durcissement désirée.

La résine que l'on utilise en mélange avec les composants aqueux (A) et (B) doit avoir un fort caractère filmogène. Des résines particulièrement appropriées sont celles que l'on peut mélanger uniformément avec les deux polysiloxannes sous forme d'une émulsion ou d'une solution et celles qui ont une grande affinité chimique pour une feuille non perméable.

Comme telles résines aqueuses, on peut utiliser une émulsion de polymère acrylique, une émulsion de copolymère d'acétate de vinyle et de composé acrylique et similaires dans le cas d'une feuille de chlorure de polyvinyle plastifié, et une émulsion de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et similaires dans le cas d'une feuille de polyéthylène. De plus on peut utiliser un latex de SBR, une solution aqueuse d'alcool polyvinylique, etc.

Parmi ces résines aqueuses, on préfère, en raison des propriétés de la couche de revêtement de séparation formée, les résines aqueuses contenant des groupes fonctionnels, par exemple un radical hydroxy ou carboxy, capables de réagir avec l'atome d'hydrogène uni au silicium contenu dans l'organohydrogénopolysiloxanne du composant (A). On obtient ainsi un produit durci à base de polysiloxanne constituant la couche la plus externe de la couche de revêtement de séparation qui empêche de façon efficace cette couche de revêtement de séparation d'être décollée de la feuille support.

Un exemple typique préféré de telles résines aqueuses contenant un groupe fonctionnel comme précédemment décrit est une émulsion de copolymère à base acrylique que l'on prépare par copolymérisation de 100 parties en poids d'un monomère de base comprenant au moins un acrylate d'alkyle monomère dont le fragment alkyle comporte 1 à 8 atomes de carbone et un méthacrylate d'alkyle monomère dont le fragment alkyle comporte 1 à 8 atomes de carbone avec éventuellement un monomère vinylique copolymérisable, environ 3 à 10 parties en poids d'un monomère copolymérisable contenant un radical carboxy et environ 1 à 30 parties en poids d'un monomère copolymérisable contenant un radical hydroxy.

Comme acrylate d'alkyle monomère que l'on utilise comme composant principal pour produire le copolymère à base acrylique précité, l'acrylate de butyle et l'acrylate d'éthyl-2 hexyle sont les mieux appropriés. De plus on peut utiliser d'autres acrylates d'alkyle dont le fragment alkyle comporte 1 à 8 atomes de carbone. On peut utiliser des combinaisons de ces acrylates d'alkyle.

Parmi les méthacrylate d'alkyle optimaux figurent le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de butyle. De plus on peut utiliser d'autres méthacrylates d'alkyle dont le fragment alkyle comporte 1 à 8 atomes de carbone. Egalement on peut utiliser des combinaisons de ces méthacrylates d'alkyle.

On peut citer comme exemples de monomères vinyliques copolymérisables, le styrène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. On peut citer comme exemples de monomères contenant un radical carboxy, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique et l'acide itaconique. On peut citer comme

exemples de monomères contenant un radical hydroxy, l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle, l'acrylate d'hydroxy-2 propyle, le monoacrylate de diéthylèneglycol, le monoacrylate de triéthylèneglycol, le monoacrylate de tétraéthylèneglycol, le monoacrylate de dipropylèneglycol, le monoacrylate de tripropylèneglycol et le monoacrylate de tétrapropylèneglycol.

On ajoute la résine aqueuse précédemment décrite à raison d'environ 20 à 100 parties en poids (en matières solides) pour 100 parties en poids (en matières solides) du mélange des composants aqueux à base de polysiloxanne (A) et (B) et on ajuste la teneur en matières solides entre environ 1 et 60% en poids et de préférence entre 3 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition aqueuse.

Bien que la composition aqueuse de l'invention soit sous forme d'une dispersion uniforme, lorsqu'on en revêt une feuille support non perméable et qu'on sèche, il se forme une couche de revêtement de séparation constituée essentiellement de deux couches, une des couches, la couche côté feuille, contenant une quantité importante de l'émulsion ou de la solution de la résine ayant une affinité chimique pour la feuille support et l'autre couche, couche extérieure, contenant une quantité importante du produit de réaction des polysiloxannes.

On peut utiliser divers procédés pour confirmer le fait que la couche extérieure contient une quantité importante du produit de réaction des polysiloxannes. Pour confirmer ce fait, on a revêtu une feuille support d'une composition aqueuse selon l'invention, on a séché pour former la couche de revêtement de séparation puis on a effectué une analyse par spectroscopie photoélectronique en rayons X et on a mesuré l'angle de contact statique de l'eau pure sur la couche de revêtement de séparation. On a mesuré l'angle de contact statique de l'eau pure selon la méthode décrite dans Adhesion and Cohesion, pages 176-179, Elsevier Publishing Company (1962).

Lorsqu'on utilise comme feuille support non perméable une feuille de chlorure de polyvinyle plastifié, la couche de résine en contact avec la feuille support, c'est-à-dire la couche intérieure, a une bonne compatibilité avec les plastifiants provenant de la

feuille de chlorure de polyvinyle plastifié ce qui empêche que les plastifiants ne pénètrent dans la couche extérieure (c'est-à-dire la couche de polysiloxanne). De plus lorsque le composant à base de résine est constitué d'une résine contenant un groupe fonctionnel, par exemple un radical hydroxy, ce radical réagit avec l'organohydrogénopolysiloxanne contenant des atomes d'hydrogène unis au silicium ce qui évite que la couche de polysiloxanne ne se décolle.

Lorsqu'on ajoute la résine aqueuse filmogène en une quantité inférieure à environ 20 parties en poids (en matières solides) pour 100 parties en poids (en matières solides) du mélange des composants aqueux de type polysiloxanne (A) et (B), la couche de polysiloxanne formée est trop épaisse par rapport à la couche de résine si bien que la couche de revêtement de séparation peut se décoller de la feuille support. D'autre part, lorsqu'on utilise plus d'environ 100 parties en poids, la couche de résine (couche intérieure) apparaît partiellement dans la couche de polysiloxanne (couche extérieure) ce qui réduit les caractéristiques de séparation. Donc on doit ajouter la dispersion aqueuse de la résine filmogène en une quantité comprise entre environ 20 et 100 parties en poids (en matières solides) pour 100 parties en poids (en matières solides) du mélange des composants aqueux à base de polysiloxanne (A) et (B).

Lorsque la teneur en matières solides de la composition aqueuse de l'invention est inférieure à environ 1% en poids, l'épaisseur de la couche de revêtement de séparation est trop faible ce qui réduit les caractéristiques de séparation. D'autre part, lorsque la teneur en matières non volatiles est supérieure à environ 60% en poids, la quantité de revêtement est inutilement accrue. Donc on doit maintenir la teneur en matières non volatiles entre environ 1 et 60% en poids.

Bien que la composition aqueuse de l'invention soit constituée essentiellement des ingrédients précédents, elle peut, si on le désire, contenir un colorant, un pigment, un agent d'ajustement de la viscosité et d'autre additifs.

Comme précédemment décrit, lorsqu'on revêt une feuille support non perméable de la composition aqueuse de l'invention et qu'on sèche, il se forme une couche de revêtement de séparation cons-

tituée essentiellement d'une couche extérieure composée principalement du produit de réaction des polysiloxannes et d'une couche intérieure composée principalement de la résine filmogène.

La formation d'une telle couche double est utile pour maintenir l'adhésion entre la couche de revêtement de séparation et la feuille support. De plus la limite entre la couche extérieure et la couche intérieure est constituée d'une couche mixte ce qui évite que la couche de revêtement de séparation ne se décolle de la feuille support.

Dans le cas d'une feuille de chlorure de polyvinyle plastifié dont les plastifiants tendent à migrer, une couche de résine (couche intérieure) composée principalement d'une résine filmogène, empêche le transfert des plastifiants dans la couche de polysiloxanne (couche extérieure) composée principalement d'un produit de réaction des polysiloxannes. De plus lorsqu'on utilise comme résine filmogène une résine contenant un groupe fonctionnel (par exemple un radical hydroxy) capable de réagir avec un atome d'hydrogène uni au silicium du polysiloxanne, il se produit une réaction de réticulation avec le polysiloxanne ce qui empêche de façon efficace le décollement de la couche de revêtement de séparation formée.

Comme la composition aqueuse de l'invention permet d'obtenir une couche de revêtement de séparation capable d'empêcher le transfert des plastifiants et qui a de bonnes caractéristiques de séparation, on peut l'appliquer de façon particulièrement avantageuse à une feuille de chlorure de polyvinyle plastifié. Parmi les feuilles supports non perméables auxquelles on peut appliquer la composition aqueuse de l'invention, figurent les feuilles ou pellicules de résines synthétiques telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, l'alcool polyvinylique, ou le polystyrène, une pellicule de cellulose, des pellicules métalliques telles que des pellicules d'aluminium ou de cuivre, etc.

Une couche de revêtement de séparation formée par revêtement d'une feuille support avec la composition aqueuse de l'invention a nettement moins tendance à se décoller même après stockage sous charge ainsi que dans les conditions ordinaires et présente des caractéristiques de séparation efficaces. La composition aqueuse de

l'invention est donc utile pour le traitement du revers d'une feuille de protection des surfaces utilisée pour le travail des tôles métalliques. De plus la composition aqueuse est utile pour la production de diverses feuilles autocollantes et feuilles amovibles.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples et exemples comparatifs. Sauf indication contraire toutes les parties sont exprimées par le poids des matières solides et tous les pourcentages sont exprimés en poids.

Exemple 1

	parties
Acrylate de butyle	40
Méthacrylate de méthyle	60
Acrylonitrile	10
Acide acrylique	3
Méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle	5
Monolaurate de sorbitanne	3,2
Alkylbenzènesulfonate de sodium	0,8
Eau désionisée	160

On place les ingrédients ci-dessus dans un réacteur muni d'un thermomètre, d'un agitateur, d'un tube d'introduction d'azote et d'un réfrigérant à reflux et on chauffe en agitant dans un courant d'azote. Lorsque la température du mélange atteint environ 60°C, on introduit 0,2 partie de persulfate d'ammonium comme amorceur de polymérisation pour démarrer la polymérisation et on poursuit la polymérisation pendant environ 2 heures. Lorsque la polymérisation est achevée, on chauffe le système réactionnel à environ 65°C et on laisse mûrir à cette température pendant environ 1 heure pour obtenir une émulsion acrylique contenant le copolymère obtenu. Pour obtenir une composition aqueuse on ajoute les composés suivants à l'émulsion ainsi obtenue :

	Parties
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (Syl-off 1171, produit de Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 40%)	30

	Parties
Emulsion de diorganopolysiloxanne contenant des radicaux hydroxy terminaux unis au silicium (SM-8701, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 30%)	80
Catalyseur de durcissement (DC-22K, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 24%)	5
Emulsion acrylique (obtenue ci-dessus)	100

On revêt uniformément de la composition aqueuse ayant la composition ci-dessus et une teneur en matières solides de 10% (ajustée à cette teneur avec de l'eau désionisée, et il en est de même après) une face d'une pellicule de chlorure de polyvinyle plastifié (pellicule HK, produite par Kokoku Kägaku Co., Ltd.) à raison de 0,6 g/m^2 (en matières solides) et on sèche par chauffage à 145°C pendant 2 minutes pour obtenir une éprouvette portant une couche de revêtement de séparation.

On fait adhérer à la couche de revêtement de séparation de l'éprouvette, un ruban adhésif (Nitto-Polyester Tape n° 31B, produit par Nitto Electric Industrial Co., Ltd.). On mesure la force de décollement, la force d'adhésion résiduelle et le taux de rétention de la force d'adhésion résiduelle de la couche de revêtement de séparation à la température ordinaire et on examine de plus la propriété de décollement de la couche de revêtement de séparation. Les résultats figurent dans le tableau III ci-après.

Pour examiner la structure stratifiée de la couche de revêtement de séparation formée à partir de la composition aqueuse de l'invention, on effectue l'expérience suivante avec la même émulsion acrylique, la même émulsion de polysiloxanne contenant un catalyseur de durcissement et la même composition aqueuse que ci-dessus :

On revêt une face de morceaux séparés d'une feuille de chlorure de polyvinyle semblable à celle utilisée ci-dessus, de (A) l'émulsion acrylique seule, (B) l'émulsion de polysiloxanne seule (contenant le catalyseur de durcissement), et (C) la composition aqueuse ci-dessus, à raison de 0,6 g/m^2 (en matières solides) et on sèche par chauffage à 145°C pendant 2 minutes pour obtenir des éprouvettes. On examine la surface de la couche de revêtement de séparation de ces éprouvettes par spectroscopie photoélectronique en rayons X (XPS) et on mesure l'angle de contact statique de l'eau pure. Les résultats figurent dans le tableau I ci-après.

Comme le montrent ces résultats, la couche de revêtement de séparation formée à partir de la composition aqueuse (C) est semblable à celle formée avec l'émulsion de polysiloxanne seule (B). Ceci indique que la couche superficielle de la couche de revêtement de séparation formée à partir de la composition aqueuse (C) contient comme il est souhaitable une quantité importante de produit de réaction des polysiloxannes et que la couche de revêtement de séparation est constituée essentiellement de deux couches.

Exemple 2

	parties
Acrylate d'éthyl-2 hexyle	30
Méthacrylate de méthyle	55
Acrylonitrile	5
Acide acrylique	4
Acrylate d'hydroxy-2 éthyle	10
Monolaurate de sorbitanne	3,2
Alkylbenzènesulfonate de sodium	0,8
Eau désionisée	160

On polymérise les ingrédients ci-dessus dans les mêmes conditions de réaction que dans l'exemple 1 pour obtenir une émulsion acrylique. Pour former une composition aqueuse on ajoute les composés suivants à l'émulsion acrylique ainsi obtenue.

	Parties
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (SH-8200, produite par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 40%)	40
Emulsion de diorganopolysiloxanne contenant des radicaux hydroxy terminaux unis au silicium (SM-8701, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 30%)	120
Catalyseur de durcissement (Syl-off 1171A, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 50%)	5
Emulsion acrylique (comme ci-dessus)	100

On traite la composition aqueuse ci-dessus ayant une teneur en matières solides de 10%, comme dans l'exemple 1, pour former une éprouvette que l'on essaie comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau III.

On revêt une face de morceaux d'une pellicule de chlorure de polyvinyle plastifié de l'émulsion acrylique ci-dessus seule (D), de l'émulsion de polysiloxanne contenant un catalyseur de durcissement ci-dessus seule (E) et de la composition aqueuse ci-dessus seule (F) à raison de 0,6 g/m^2 (en matières solides) et on sèche par chauffage à 145°C pendant 2 minutes.

On examine la surface de la couche de revêtement de séparation des éprouvettes ainsi obtenues par spectroscopie photoélectronique en rayons X (XPS) et on mesure l'angle de contact statique de l'eau pure. Les résultats figurent dans le tableau II ci-après.

Exemple 3

Comme dispersion aqueuse de résine filmogène, on utilise une solution aqueuse à 15% d'alcool polyvinylique (PVA-205, produit par Kuraray Co., Ltd. ; degré de saponification : 88 moles %). A 100 parties de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique on ajoute les ingrédients suivants :

	Parties
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (SH-8200, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 40%)	40
Emulsion de diorganopolysiloxanne contenant des radicaux hydroxy terminaux unis au silicium (HV-490, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 35%)	90
Catalyseur de durcissement (DC-22K, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 24%)	6

On revêt uniformément du mélange ainsi obtenu ayant une teneur en matières solides de 8%, une face d'une pellicule de polyester (Lumirror, produit par Toray Industries Inc.) à raison de 0,6 g/m^2 (en matières solides) et on traite comme dans l'exemple 1 pour obtenir une éprouvette. On soumet l'éprouvette aux mêmes essais que dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau III.

Exemple 4

On prépare une éprouvette (teneur en matières solides : 20%) comme dans l'exemple 1 si ce n'est qu'au lieu de l'émulsion acrylique, on utilise comme résine aqueuse filmogène une émulsion à 30% d'acétate de polyvinyle (C-965, produit par Nissetsu Co., Ltd.).

On soumet l'éprouvette aux mêmes essais que dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau III.

Exemple 5

	Parties
Emulsion de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (Panflex OM-4000, produit par Kuraray Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 50%)	100
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (Syl-off 1171, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 40%)	35
Emulsion de diorganopolysiloxanne contenant des radicaux hydroxy terminaux unis au silicium (SM-8705, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 30%)	125
Catalyseur de durcissement (Syl-off 1171A, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 50%)	8

On revêt uniformément d'une composition aqueuse ci-dessus ayant une teneur en matières solides de 15%, une pellicule de polyéthylène que l'on a traitée par effet corona, à raison de 0,6 g/m^2 (en matières solides) et on traite comme dans l'exemple 1 pour obtenir une éprouvette. On soumet l'éprouvette ainsi obtenue aux mêmes essais que dans l'exemple 1. Les résultats figurent dans le tableau III.

Exemple comparatif 1

A 100 parties d'une émulsion acrylique semblable à celle utilisée dans l'exemple 1 on ajoute les ingrédients suivants :

	Parties
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (SH-8240, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 40%)	20
Emulsion de diorganopolysiloxanne contenant des radicaux hydroxy terminaux unis au silicium (SM-8705, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 30%)	30
Catalyseur de durcissement (SM-7271K, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 50%)	1

On revêt de la composition aqueuse ainsi obtenue ayant une teneur en matières solides de 10%, une face d'une pellicule de chlorure de polyvinyle plastifié, comme dans l'exemple 1, pour obtenir une éprouvette. On soumet l'éprouvette aux mêmes essais que dans l'exemple 1 et les résultats obtenus figurent dans le tableau III.

Exemple comparatif 2

	Parties
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (SH-8200, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 40%)	40
Emulsion de diorganopolysiloxanne contenant des radicaux hydroxy terminaux unis au silicium (SM-8701, produit par Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 30%)	90
Catalyseur de durcissement (DC-22K, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 24%)	5

On revêt d'une composition aqueuse ci-dessus ayant une teneur en matières solides de 10%, une face d'une feuille de chlorure de polyvinyle plastifié comme dans l'exemple 1 pour obtenir une éprouvette. On soumet l'éprouvette aux mêmes essais que dans l'exemple 1 et les résultats figurent dans le tableau III.

Exemple comparatif 3

	Parties
Emulsion de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle utilisée dans l'exemple 5	100
Emulsion d'organohydrogénopolysiloxanne (BX-12-806, produit de Toray Silicone Co., Ltd. ; teneur en matières solides : 40%)	120
Catalyseur de durcissement (DC-22K, produit par Dow Corning Corp. ; teneur en matières solides : 24%)	10

On revêt uniformément d'une composition aqueuse ci-dessus ayant une teneur en matières solides de 15%, une face d'une pellicule de polyéthylène que l'on a soumise à un traitement par effet corona, à raison de 0,6 g/m^2 (en matières solides) pour obtenir une éprouvette. On soumet l'éprouvette aux mêmes essais que dans l'exemple 1 et les résultats figurent dans le tableau III.

On mesure la force de décollement, la force d'adhésion résiduelle, le taux de rétention de la force d'adhésion résiduelle et la propriété de décollement de la façon suivante :

Force de décollement :

On fait adhérer un ruban adhésif propre à l'éprouvette et on conserve à 40°C sous une charge de 196 mN/cm^2 pendant 24 heures puis on soumet à un essai d'arrachement à 180° (à 20°C) à la vitesse de 300 mm/min pour mesurer la résistance.

Force d'adhésion résiduelle :

On fait adhérer le ruban adhésif que l'on a soumis à l'essai de détermination de la force de décollement précédent à une tôle d'acier inoxydable à recuit blanc par va-et-vient d'un rouleau de 2 kg. Après 30 minutes, on soumet le ruban adhésif à un essai d'arrachement à 180° (à 20°C) à la vitesse de 300 mm/min pour mesurer la résistance.

Taux de rétention de la force d'adhésion résiduelle :

On exprime la force d'adhésion résiduelle en pourcentages (%) par rapport à la force d'adhésion (3 430 mN/20 mm) de la bande adhésive propre sur une tôle d'acier inoxydable à recuit blanc à laquelle on attribue la valeur de 100%. On effectue cet essai pour examiner le degré de salissure de l'adhésif de la bande adhésive par la couche de revêtement de séparation de l'éprouvette.

Propriété de décollement :

On fait adhérer la couche de revêtement de séparation de l'éprouvette à une tôle d'acier inoxydable à recuit blanc et on place une autre tôle d'acier inoxydable à recuit blanc sur l'éprouvette. On conserve l'ensemble sous une charge de 980 mN/cm^2 en chauffant à 40°C pendant 24 heures. Ensuite on examine le degré de salissure de la tôle d'acier inoxydable à recuit blanc. Les symboles A, B et C ont la signification suivante :

A propre

B propre de façon acceptable

C sali

Comme le montre le tableau III, les couches de revêtement de séparation préparées selon l'invention (exemples 1 à 5) ont de faibles forces de décollement, et des forces d'adhésion résiduelle et des taux de rétention élevés. Ceci indique que la force d'adhésion entre la pellicule support et la couche de revêtement de séparation est élevée et que les couches de revêtement de séparation résistent au décollement par le ruban adhésif et ont des caractéristiques de séparation de grande qualité.

De plus, on voit que, lorsqu'on utilise l'émulsion de résine acrylique contenant un groupe fonctionnel (exemples 1 et 2) comme dispersion aqueuse de résine filmogène, la couche de revêtement

de séparation ne se décolle pas même dans des conditions sévères et qu'on obtient des résultats particulièrement bons.

Dans l'exemple comparatif 1, la proportion de l'émulsion de résine acrylique est supérieure à celle des autres composants. Cet exemple indique que, lorsque la proportion de l'émulsion de résine acrylique est importante, la force de décollement est fortement accrue et en même temps la force d'adhésion résiduelle et son taux de rétention sont réduits. Cette tendance devient plus nette lors d'un essai après conservation prolongée.

Dans l'exemple comparatif 2, le taux de rétention de la force d'adhésion résiduelle est faible et les résultats de l'essai de décollement ne sont pas satisfaisants.

Dans l'exemple comparatif 3, la force de décollement est élevée et le taux de rétention de la force d'adhésion résiduelle est faible.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

TABLEAU I

Eprouvette	Evaluation par XPS		Angle de contact de l'eau pure (°)
	Force de $\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}$-O / Force de C1s (%)	Force de Si2p / Force de C1s (%)	
Couche de revêtement de (A)	15	0	70
Couche de revêtement de (B)	2	28	105
Couche de revêtement de (C)	2	28	104

TABLEAU II

Eprouvette	Evaluation par XPS		Angle de contact de l'eau pure (°)
	Force de $\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}$-O / Force de C1s (%)	Force de Si2p / Force de C1s (%)	
Couche de revêtement de (D)	16	0	70
Couche de revêtement de (E)	2	26	102
Couche de revêtement de (F)	2	26	101

T A B L E A U III

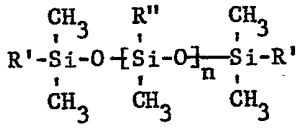
	Exemple					Exemple comparatif		
	1	2	3	4	5	1	2	3
Force de décollement (mN/20 mm)	1030	902	1099	1177	931	2708	1118	2305
Force d'adhésion résiduelle (mN/20 mm)	2953	3080	3090	3021	2914	2786	1687	1893
Taux de rétention de la force d'adhésion résiduelle (%)	86	90	90	88	85	81	49	55
Propriété de décollement	A	A	B	B	B	B	C	B

2482614

REVENDICATIONS

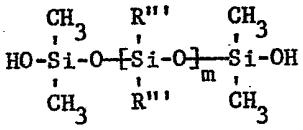
1 - Composition aqueuse pour former une couche de revêtement de séparation sur un support, caractérisée en ce qu'elle est constituée de :

100 parties en poids (en matières solides) d'un mélange de (A) 100 parties en poids (en matières solides) d'un composant aqueux à base d'organohydrogénopolysiloxanne comportant au moins 3 atomes d'hydrogène unis au silicium représenté par la formule



(I)

où R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R" représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle ou alcényle et n est un nombre entier de 5 à 500, et (B) environ 100 à 2 000 parties en poids (en matières solides) d'un composant aqueux à base de diorganopolysiloxanne contenant un radical hydroxy uni au silicium à ses deux extrémités, représenté par la formule



(II)

où R"' représente un radical hydrocarboné monovalent qui peut être substitué et m est un nombre entier de 100 à 15 000; et environ 20 à 100 parties en poids (en matières solides) d'une résine aqueuse filmogène,

la teneur en matières solides de la composition aqueuse étant comprise entre environ 1 et 60% en poids.

2 - Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'organohydrogénopolysiloxanne comportant au moins 3 atomes d'hydrogène unis au silicium dans sa molécule a une viscosité d'environ 10 à 100 cSt à 25°C.

3 - Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le diorganopolysiloxanne contenant un radical hydroxy uni au silicium à ses deux extrémités à une viscosité d'environ 10 000 à 1 000 000 cSt à 25°C.

4 - Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un catalyseur de durcissement des deux polysiloxannes.

5 - Composition aqueuse selon la revendication 4, caractérisée en ce que le catalyseur de durcissement est choisi parmi un acide, un alcali, une amine ou un sel organométallique.

6 - Composition aqueuse selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que la quantité du catalyseur de durcissement ajoutée est comprise entre environ 0,1 et 10 parties en poids pour 100 parties en poids (en matières solides) du mélange des composants aqueux à base d'organohydrogénopolysiloxanne et de diorganopolysiloxanne.

7 - Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine filmogène contient un groupe fonctionnel capable de réagir avec l'atome d'hydrogène uni au silicium contenu dans l'organohydrogénopolysiloxanne.

8 - Composition aqueuse selon la revendication 7, caractérisée en ce que le groupe fonctionnel est un radical hydroxy ou carboxy.

9 - Composition aqueuse selon la revendication 7, caractérisée en ce que la résine contenant le groupe fonctionnel est préparée par copolymérisation de 100 parties en poids d'un monomère de base comprenant au moins un acrylate d'alkyle monomère contenant 1 à 8 atomes de carbone dans le fragment alkyle et un méthacrylate d'alkyle monomère comprenant 1 à 8 atomes de carbone dans le fragment alkyle, d'environ 8 à 10 parties en poids d'un monomère copolymérisable contenant un radical carboxy et d'environ 1 à 30 parties en poids d'un monomère copolymérisable contenant un radical hydroxy.

10 - Composition aqueuse selon la revendication 9, caractérisée en ce que la résine est préparée par copolymérisation du monomère de base, du monomère copolymérisable contenant un

radical carboxy et du monomère copolymérisable contenant un radical hydroxy avec un monomère vinylique copolymérisable avec le monomère de base.

11 - Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 ou 10, caractérisée en ce que le rapport moyen de R" = hydrogène à R" = alkyle, aryle ou alcényle est compris entre environ 0,25/1 et 1,0/1 et n est un nombre entier d'environ 5 à 500.

12 - Composition aqueuse selon la revendication 3, caractérisée en ce que la viscosité du diorganopolysiloxanne est comprise entre environ 50 000 et 500 000 cSt à 25°C.

13 - Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange est constitué d'environ 300 à 1 000 parties en poids (en matières solides) du composant aqueux à base de diorganopolysiloxanne pour 100 parties en poids (en matières solides) du composant aqueux à base d'organohydrogénopolysiloxanne.