



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112018012849-0 B1



(22) Data do Depósito: 22/12/2016

(45) Data de Concessão: 29/11/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE SILICONE, UTILIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, ELASTÔMERO DE SILICONE, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE FILMES DE SILICONE COM PROPRIEDADES ANTIADERENTES, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO EM UM SUBSTRATO, SUBSTRATO REVESTIDO, COMPOSTOS E UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

(51) Int.Cl.: C09D 183/04.

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2015 FR 1563147.

(73) Titular(es): UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE; ELKEM SILICONES FRANCE SAS.

(72) Inventor(es): GUILLAUME PIBRE; JEAN-MARC FRANCES; XAVIER ALLONAS; AHMAD IBRAHIM; CHRISTIAN MALIVERNEY; PERRINE THEIL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2016082456 de 22/12/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/109116 de 29/06/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/06/2018

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE SILICONE, UTILIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, ELASTÔMERO DE SILICONE, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE FILMES DE SILICONE COM PROPRIEDADES ANTIADERENTES, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO EM UM SUBSTRATO, SUBSTRATO REVESTIDO, COMPOSTOS E UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS. A presente invenção refere-se a uma composição de silicone C reticulável por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm, compreendendo: - pelo menos um fotoiniciador de radicais A; e - pelo menos um coiniciador B escolhido entre os compostos compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício.

COMPOSIÇÃO DE SILICONE, UTILIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, ELASTÔMERO DE SILICONE, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE FILMES DE SILICONE COM PROPRIEDADES ANTIADERENTES, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO EM UM SUBSTRATO, SUBSTRATO REVESTIDO, COMPOSTOS E UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

[001] A presente invenção tem por objeto a utilização de um sistema fotoiniciador de tipo II para a reticulação de radicais de composições de silicone, em particular, composições de silicones acrílicas.

[002] A utilização de filmes plásticos como materiais suporte para a impregnação de revestimentos de silicone para criar revestimentos antiaderentes (em inglês "release coating") exige tecnologia adequada. De fato, a generalidade destes filmes plásticos é termossensível. Assim, produz-se uma deformação dimensional do filme durante a impregnação e a secagem da camada de silicone em fornos térmicos sob o efeito combinado de forças de tração e da temperatura impostas aos filmes. A tecnologia de reticulação de óleos de silicone funcionais sob radiação ultravioleta (UV) permite dispensar a utilização de temperaturas elevadas e, portanto, reticular as camadas antiaderentes sem impactar os suportes. Ademais, esta tecnologia tem a vantagem de atingir uma produtividade elevada sem consumir energia e sem utilizar solventes. Os suportes plásticos são materiais de escolha em numerosas aplicações e a sua utilização está em constante crescimento. É, também, indispensável um esforço de pesquisa e de inovação no domínio da reticulação de filmes finos de silicone sob UV.

[003] As composições de silicone são, geralmente, reticuladas sob radiação UV ou visível emitidas

por lâmpadas de vapor de mercúrio dopadas ou não, cujo espectro de emissão se estende de 200 nm a 450 nm. Podem também ser utilizadas fontes luminosas tais como díodos eletroluminescentes, mais conhecidos sob o acrônimo "LED" (Light-Emitting Diodes) que fornecem uma luz UV ou visível pontualmente.

[004] De um ponto de vista geral, a reticulação sob irradiação é promovida por uma molécula fotoiniciadora. Literatura importante descreve os fotoiniciadores e suas utilizações. No domínio da polimerização de radicais de composições de silicone acrílicas, as moléculas fotoiniciadoras comumente utilizadas são as fotoiniciadoras ditas de tipo I. Sob irradiação, estas moléculas se dividem e produzem radicais livres. Estes radicais induzem a reação de início de polimerização que resulta no endurecimento das composições. Foram realizados numerosos esforços para que os fotoiniciadores de tipo I possuíssem características que permitissem sua utilização em formulações de silicones acrílicas para obter revestimentos antiaderentes. Em todo o pedido, pela expressão "fotoiniciadores de tipo I", se entende compostos bem conhecidos do perito na técnica, capazes de gerar radicais livres iniciadores de polimerização sob excitação U.V. por fragmentação homolítica intramolecular.

[005] Também existem sistemas fotoiniciadores de tipo II compreendendo um fotoiniciador de radicais e um coiniciador. Nos sistemas fotoiniciadores de tipo II, os fotoiniciadores utilizados são capazes de gerar radicais livres iniciadores de polimerização por reação com um outro composto chamado coiniciador, a referida reação provocando a

transferência de um hidrogênio do coiniçador para o referido fotoiniciador. Os fotoiniciadores utilizados nos sistemas fotoiniciadores de tipo II se designam pela expressão "fotoiniciadores de tipo II".

[006] Até hoje, não existe um sistema fotoiniciador de tipo II, compreendendo um fotoiniciador de radicais e um coiniçador, eficaz para a polimerização de composições de silicões acrílicas. A presente invenção tem por objetivo fornecer uma composição de silicone polimerizável ou reticulável por via dos radicais compreendendo um sistema fotoiniciador de tipo II adequado à reticulação de composições de silicone, em particular, por exposição a radiação.

[007] A presente invenção tem também por objetivo fornecer uma composição de silicone polimerizável ou reticulável por via dos radicais compreendendo um sistema fotoiniciador de tipo II adequado à reticulação de composições de silicone, em particular por exposição a radiação, miscível na composição de silicone e apresentando boas propriedades de absorção de radiação luminosa de comprimentos de onda considerados para a aplicação, em particular, entre 200 nm e 450 nm.

[008] A presente invenção tem também por objetivo fornecer um método de preparação de um filme ou de um revestimento sobre um substrato a partir da composição de silicone polimerizável por via dos radicais, de acordo com a invenção.

[009] A presente invenção tem também por objetivo fornecer um substrato revestido por um filme ou um revestimento obtido a partir da composição de silicone

polimerizável por via dos radicais, de acordo com a invenção.

[0010] A presente invenção tem também por objetivo fornecer composições de silicone que permitem obter revestimentos antiaderentes que reticulam sob radiação, e em particular sob radiação UV, a partir de organopolissiloxanos compreendendo grupos (met)acrilatos, em particular grupos ésteres (met)acrílicos ou ainda acrilatos epóxi ou acrilatos de poliéter.

[0011] Assim, a presente invenção refere-se a uma composição de silicone C reticulável por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm, compreendendo:

- pelo menos, um fotoiniciador de radicais A;
- pelo menos, um coiniçiador B escolhido entre os compostos compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício; e
- pelo menos, um organopolissiloxano D compreendendo pelo menos um grupo (met)acrilato;
- no qual o coiniçiador B compreende pelo menos 0,05 mole de funções Si-H por 100 g de coiniçiador B.

[0012] Pela expressão, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício se entende uma função Si-H ou uma ligação Si-H. De acordo com a invenção, para definir os coiniçiadores B se utiliza indiferentemente as expressões "compostos compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício" ou "compostos compreendendo pelo menos uma ligação Si-H" ou "compostos compreendendo pelo menos uma função hidrogênio silila" ou "compostos compreendendo pelo menos uma função Si-H".

[0013] A presente invenção se baseia, portanto,

na utilização de um sistema fotoiniciador de tipo II específico compreendendo a combinação de um fotoiniciador de radicais A e de um coiniçador B escolhido entre os compostos compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício.

[0014] Em todo o pedido, se entende por "reticulação" o endurecimento da composição por reações de polimerização de funções met(acrilatos).

[0015] O termo "composição de silicone reticulável por exposição a uma radiação" designa uma composição compreendendo pelo menos um organopolissiloxano capaz de endurecer por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm, em particular a uma radiação UV.

[0016] Com o objetivo de obter a fotorreticulação sob radiação, a composição compreende um sistema fotoiniciador de tipo II que, sob o efeito da absorção da energia luminosa incidente, libera radicais livres no meio. Estes radicais desempenham o papel de iniciadores de polimerização de radicais de funções (met)acrílicas. Uma vez que este é o motor do endurecimento da composição, o sistema fotoiniciador é uma chave essencial deste pedido.

[0017] O sistema fotoiniciador de tipo II de acordo com a invenção, compreendendo uma molécula fotoiniciadora A em combinação com uma molécula coiniçadora B compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício, introduzido em uma composição de silicone C, compreendendo pelo menos um organopolissiloxano D com funções (met)acrílicas, permite obter filmes reticulados sob

irradiação, em particular com propriedades de antiaderência.

Coiniciador

[0018] De acordo com a invenção, o iniciador B utilizado é um composto compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício.

[0019] De acordo com a invenção, o iniciador B é de preferência um composto organossilícico compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício.

[0020] De acordo com uma modalidade, as composições de silicone C, de acordo com a invenção, compreendem uma mistura de iniciadores.

[0021] Entre os compostos organossilícicos compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício, podem citar-se os silanos S e os organohidrogenopolissiloxanos H.

[0022] Entre os silanos S, podem citar-se os compostos de fórmula R_3SiH , os grupos R, idênticos ou diferentes, sendo escolhidos no grupo constituído por H, radicais (C1-C20)alquila e radicais (C6-C10)arila. De acordo com a invenção, os grupos R podem também representar radicais $-SiR'_3$, os grupos R', idênticos ou diferentes, sendo escolhidos entre os radicais (C1-C10)alquila e os radicais (C6-C10)arila.

[0023] Em particular, R pode representar um grupo fenila ou um grupo alquila, nomeadamente metila, etila ou octadecila. R pode também representar um grupo $-SiMe_3$.

[0024] Como exemplos de silanos S que podem ser utilizados a título de iniciadores B, de acordo com a invenção, podem citar-se o 2-trietilsilano, o

dimetilfenilsilano, o difenilsilano, o trifenilsilano e o tris(trimetilsilil)silano.

[0025] A título de silanos S, podem também citar-se o N,N-dietil-1,1-dimetilsililamina, o 1,1,3,3-tetrametildissilazano, o N,N',N''-tri-terc-butilsilano triamina, o pentametildissilano ou o clorodifenilsilano.

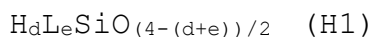
[0026] De acordo com uma modalidade, o coiniçador B, de acordo com a invenção, é escolhido no grupo constituído por tris(trimetilsilil)silano (TTMSS), trifenilsilano (TPSi) e octadecilsilano (OctaSi).

[0027] De acordo com uma modalidade, o coiniçador B, de acordo com a invenção, compreende pelo menos uma ligação siloxano e pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício. Por ligação siloxano, se entende uma ligação ESi-O-SiE. De acordo com uma modalidade, o coiniçador B, de acordo com a invenção, é escolhido entre os organo-hidrogenopolissiloxanos H.

[0028] De acordo com uma modalidade preferencial, o organo-hidrogenopolissiloxano H compreende pelo menos dois, e de preferência três átomos de hidrogênio ligados cada um deles a átomos de silício diferentes.

[0029] De acordo com uma modalidade preferencial, o organo-hidrogenopolissiloxano H compreende:

(i) pelo menos duas unidades de fórmula (H1),

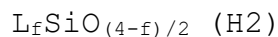


na qual:

- L representa um radical monovalente diferente de um átomo de hidrogênio,
- H representa o átomo de hidrogênio,
- d e e representam números inteiros, d valendo 1

ou 2, e valendo 0, 1 ou 2 e (d+e) valendo 1,2 ou 3;

(ii) e eventualmente outras unidades de fórmula (H2):



na qual:

- L tem o mesmo significado que acima, e
- f representa um número inteiro valendo 0, 1, 2 ou 3.

[0030] É entendido que nas fórmulas (H1) e (H2) acima, se vários grupos L estiverem presentes, eles podem ser idênticos ou diferentes uns dos outros. Na fórmula (H1), o símbolo d pode, preferencialmente, valer 1. Ademais, na fórmula (H1) e na fórmula (H2), L pode representar de preferência um radical monovalente escolhido no grupo constituído por um grupo alquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente substituído pelo menos por um átomo de halogênio, e um grupo arila. L pode vantajosamente representar um radical monovalente escolhido no grupo constituído por metila, etila, propila, 3,3,3-trifluoropropila, xilila, tolila e fenila. Exemplos de unidades de fórmula (H1) são os seguintes: $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $H(CH_3)SiO_{2/2}$ e $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

[0031] O organo-hidrogenopolissiloxano H pode apresentar uma estrutura linear, ramificada, cíclica ou em rede. Quando se trata de organo-hidrogenopolissiloxanos lineares, estes podem ser constituídos essencialmente por:

- unidades siloxilas "D" escolhidas entre as unidades de fórmulas $HSiO_{2/2}$ (nomeada também unidade D') e $L_2SiO_{2/2}$; e
- unidades siloxilas "M" escolhidas entre as

unidades de fórmulas $\text{HL}_2\text{SiO}_{1/2}$ (nomeada também unidade M') e $\text{L}_3\text{SiO}_{2/2}$,

com o símbolo L tendo o mesmo significado que acima e o símbolo H designando um átomo de hidrogênio.

[0032] Estes organo-hidrogenopolissiloxanos H lineares podem ser óleos tendo uma viscosidade dinâmica a 25°C compreendida entre 1 mPa.s e 100 000 mPa.s, preferencialmente entre 1 mPa.s e 5 000 mPa.s, e ainda mais preferencialmente entre 1 mPa.s e 2 000 mPa.s.

[0033] Todas as viscosidades em questão na presente revelação correspondem a uma grandeza de viscosidade dinâmica a 25°C dita "Newtoniana", isto é, a viscosidade dinâmica que é medida, de um modo conhecido per se, com um viscosímetro Brookfield a um gradiente de velocidade de cisalhamento suficientemente baixo para que a viscosidade medida seja independente do gradiente de velocidade.

[0034] Quando se trata de organo-hidrogenopolissiloxanos cíclicos, estes podem ser constituídos por unidades siloxilas "D" escolhidas dentre as unidades de fórmulas $\text{HLSiO}_{2/2}$ e $\text{L}_2\text{SiO}_{2/2}$, ou somente unidades siloxilas de fórmula $\text{HLSiO}_{2/2}$. As unidades de fórmula $\text{L}_2\text{SiO}_{2/2}$ podem ser nomeadamente dialquilsilóxi ou alquilarilsilóxi. Estes organo-hidrogenopolissiloxanos cíclicos podem ter uma viscosidade dinâmica a 25°C compreendida entre 1 mPa.s e 5 000 mPa.s.

[0035] Exemplos de organo-hidrogenopolissiloxanos H são:

- os polidimetilsiloxanos de extremidades hidrogenodimetilsililas;
- os poli(dimetilsiloxano-co-hidrogenometilsiloxano) de

extremidades trimetilsililas;

- os poli(dimetilsiloxano-co-hidrogenometilsiloxano) de extremidades hidrogenodimetilsililas;
- os poli-hidrogenometilsiloxanos de extremidades trimetilsililas; e
- os hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos.

[0036] Quando se trata de organo-hidrogenopolissiloxanos H ramificados ou em rede, estes podem compreender ainda:

- unidades siloxilas "T" escolhidas dentre as unidades de fórmulas $\text{HSiO}_{3/2}$ e $\text{LSiO}_{3/2}$;
- unidades siloxilas "Q" de fórmula $\text{SiO}_{4/2}$,

[0037] com o símbolo H representando um átomo de hidrogênio e L tendo o mesmo significado que acima.

[0038] De acordo com uma modalidade, o coiniciador B compreende pelo menos 0,08 mol de funções Si-H por 100 g de coiniciador B, mais preferencialmente entre 0,08 mole e 2,5 moles de funções Si-H por 100 g de coiniciador B, e ainda mais preferencialmente entre 0,08 mole e 1,8 moles de funções Si-H por 100 g de coiniciador B.

[0039] De acordo com uma modalidade, o coiniciador B é um polímero organo-hidrogenopolissiloxano H compreendendo pelo menos 0,05 mole de funções Si-H por 100 g de polímero, de preferência pelo menos 0,08 mol de funções Si-H por 100 g de polímero, mais preferencialmente entre 0,08 mole e 2,5 moles de funções Si-H por 100 g de polímero, e ainda mais preferencialmente entre 0,08 mole e 1,8 moles de funções Si-H por 100 g de polímero.

[0040] De acordo com uma modalidade, nas composições silicones C reticuláveis, de acordo com a

invenção, a concentração de funções Si-H é inferior ou igual a 0,01 mol/100 g de composição C, de preferência inferior a 0,006 mol/100 g de composição C, e mais preferencialmente inferior a 0,005 mol/100 g de composição C.

[0041] De acordo com uma modalidade, as composições silicões C reticuláveis, de acordo com a invenção, compreendem entre 0,0001 mole e 0,01 mole de funções Si-H por 100 g de composição C, nomeadamente entre 0,0002 mole e 0,01 mole de funções Si-H por 100 g de composição C, e de preferência entre 0,0002 mole e 0,006 mole de funções Si-H por 100 g de composição C.

Fotoiniciador de radicais A

[0042] De acordo com a invenção, o fotoiniciador utilizado é um fotoiniciador de radicais A.

[0043] Para polimerizar organopolissiloxanos, de preferência funcionalizados por agrupamentos (met)acrilatos, o perito na técnica saberá escolher um foto iniciador de radicais A apropriado, suscetível de ser utilizado em um sistema fotoiniciador de tipo II, absorvendo as radiações luminosas de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm.

[0044] De acordo com uma modalidade, o fotoiniciador de radicais A é escolhido no grupo constituído por benzofenona e seus derivados, tioxantona e seus derivados, antraquinona e seus derivados, ésteres de formiato de benzoíla, canforquinona, benzila, fenantrenoquinona, cumarinas e cetocumarinas e suas misturas.

[0045] Por derivados de benzofenonas designam-se as benzofenonas substituídas e as versões poliméricas de benzofenona.

[0046] Por derivados de tioxantonas designam-se as tioxantonas substituídas e por derivados de antraquinonas designam-se as antraquinonas substituídas, em particular os ácidos sulfônicos de antraquinona e as antraquinonas acrilamido-substituídas.

[0047] De acordo com a invenção, entre os ésteres de formiato de benzoíla, pode citar-se o metil benzoilformato, eventualmente bifuncional.

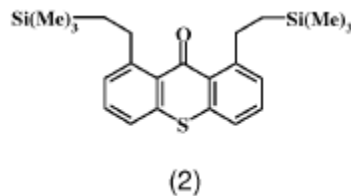
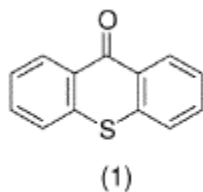
[0048] A título de exemplos de fotoiniciadores de radicais A, citam-se particularmente os produtos seguintes: isopropiltioxantona; benzofenona; canforquinona; 9-xantenona; antraquinona; 1-4 di-hidroxiantraquinona; 2-metilantraquinona; 2,2'-bis(3-hidróxi-1,4-naftoquinona); 2,6-di-hidróxi-antraquinona; 1-hidroxiciclo-hexilfenilcetona; 1,5-di-hidroxiantraquinona; 1,3-difenil-1,3-propanodiona; 5,7-di-hidroxiflavona; dibenzoilperóxido; ácido 2-benzoilbenzóico; 2-hidróxi-2-metilpropiofenona; 2-fenilacetofenona; antrona; 4,4'-dimetoxibenzoina; fenantrenoquinona; 2-etilantra-quinona; 2-metilantraquinona; 2-etilantraquinona; 1,8-di-hidroxiantraquinona; dibenzoilperóxido; 2,2-dimetóxi-2-fenil-acetofenona; benzoína; 2-hidróxi-2-metilpropiofenona; benzaldeído; 4-(2-hidroxietóxi)fenil-(2-hidróxi-2-metilpropil)cetona; benzoilacetona; etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil-fosfinato e suas misturas.

[0049] A título de exemplos de produtos comerciais de fotoiniciadores de radicais A de acordo com a invenção, podem citar-se, entre os derivados de benzofenona, os produtos Esacure® TZT, Speedcure® MBP, Omnipol® BP e entre os derivados de tioxantona, os produtos Irgacure® 907,

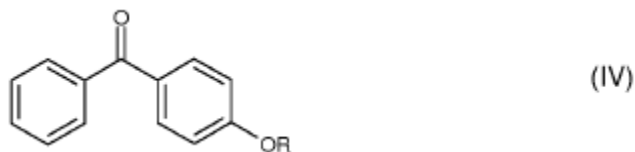
Omnipol® TX e Genopol®TX-1.

[0050] De acordo com uma modalidade, o fotoiniciador de radicais A, de acordo com a invenção, é escolhido em um grupo constituído por: benzofenona, benzofenonas substituídas, tioxantona, tioxantonas substituídas, e suas misturas.

[0051] Entre as tioxantonas, substituídas ou não, podem citar-se por exemplo os compostos seguintes:

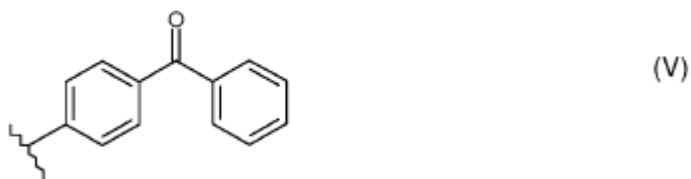


[0052] Entre as benzofenonas substituídas, podem citar-se as benzofenonas dissustituídas (1 substituição em cada núcleo aromático) e os compostos de fórmula (IV) seguinte:



na qual R é escolhido entre:

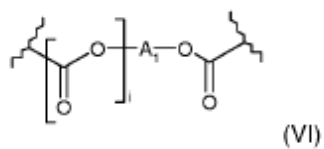
- H;
- os grupos $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, os grupos R^1 , idênticos ou diferentes sendo grupos $(\text{C}_1 \text{ C}_6)$ alquila; e
- os grupos $(\text{C}_1 \text{ C}_{20})$ alquila, eventualmente substituídos por um grupo OR^2 , R^2 de fórmula (V) abaixo:



- os grupos $-C(=O)-R^3$, o radical R^3 sendo escolhido entre os grupos (C_1-C_{20}) alquila, lineares ou ramificados;

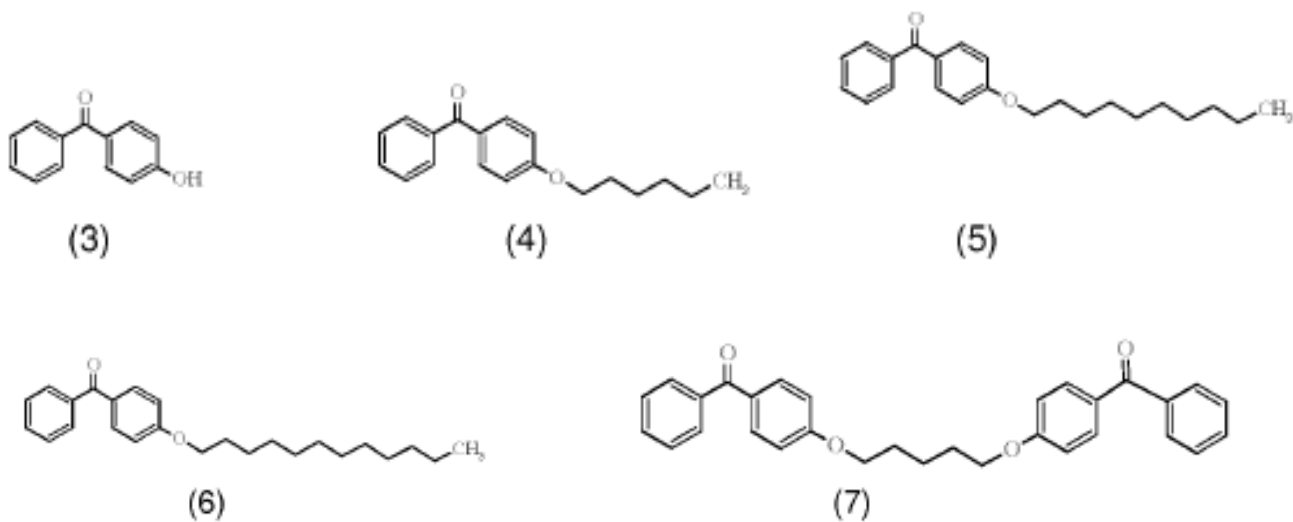
- os grupos $-A-CH=CH_2$, o radical A sendo escolhido entre:

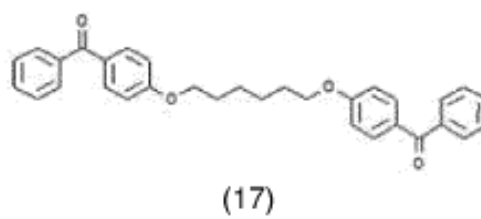
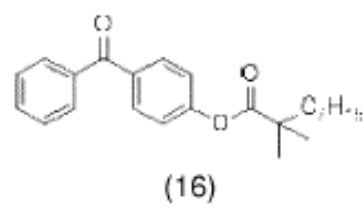
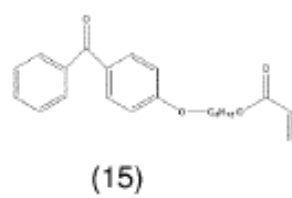
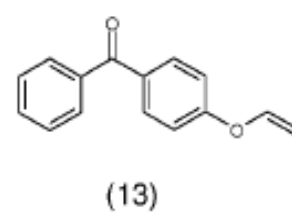
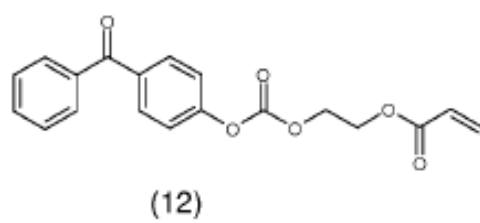
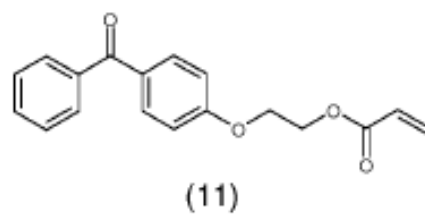
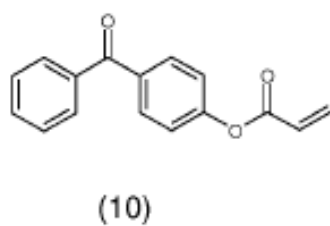
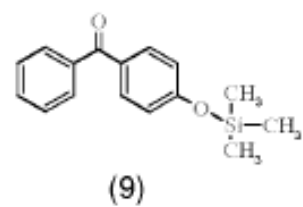
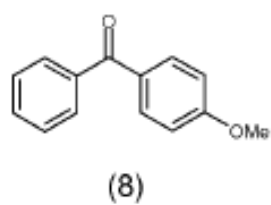
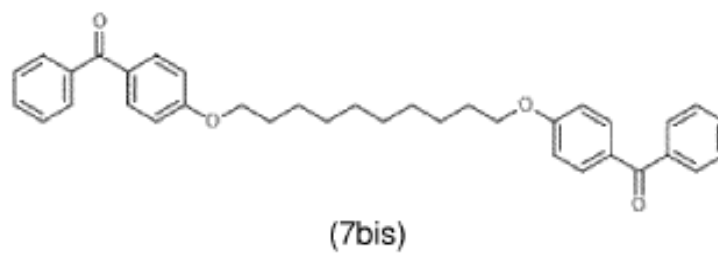
- uma ligação covalente,
- um grupo $-C(=O)-$, ou
- um grupo de fórmula (VI) seguinte:



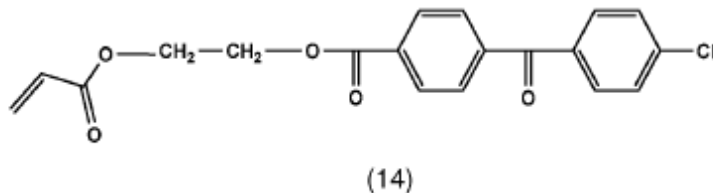
na qual i é 0 ou 1 e A_1 representa um radical (C_1-C_{20}) alquilenos, de preferência linear.

[0053] Entre os compostos de fórmula (IV), podem citar-se os compostos (3) a (13) e (15) a (17) seguintes:





[0054] Como outro exemplo de benzofenona útil, de acordo com a invenção, pode citar-se o composto (14):



[0055] Este composto corresponde ao produto Ebecryl P36 (CAS: 85340-63-2).

[0056] De preferência, o fotoiniciador de radicais A é escolhido entre o grupo constituído por: benzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 2,5-dimetilbenzofenona, 3,4-dimetilbenzofenona, 2,4-dimetilbenzofenona, 4-isopropilbenzofenona e 2-trimetilsililóxibenzofenona e suas misturas.

[0057] De acordo com uma modalidade, na composição C, a razão entre o número de moles de fotoiniciador A e o número de moles de funções Si-H do coiniciador B é superior ou igual a 0,5, de preferência compreendido entre 0,5 e 20, e ainda mais preferencialmente compreendido entre 1 e 10.

[0058] De acordo com uma modalidade preferencial, na composição C, a razão entre o número de moles de fotoiniciador A e o número de moles de funções Si-H do coiniciador B está compreendida entre 1 e 5.

[0059] De acordo com uma modalidade, as composições de silicone C reticuláveis de acordo com a invenção compreendem pelo menos 0,0003 mole de fotoiniciador de radicais A, por 100 g de composição C, e de preferência pelo menos 0,0005 mole de fotoiniciador de radicais A, por 100 g de composição C. De preferência, o teor de moles de

fotoiniciador de radicais A nas composições C da invenção está compreendido entre 0,0003 e 0,015 mole por 100 g de composição C, e ainda mais preferencialmente entre 0,0005 e 0,015 mole por 100 g de composição C.

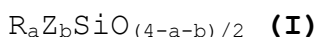
Organopolissiloxanos D

[0060] De acordo com a invenção, as composições de silicone C reticuláveis, de acordo com a invenção, compreendem pelo menos um organopolissiloxano D compreendendo pelo menos um grupo (met)acrilato.

[0061] A título representativo de funções (met)acrilato trazidas pela silicone e muito particularmente adequadas à invenção, pode-se mais particularmente citar os derivados acrilatos, metacrilatos, éteres de (met)acrilatos e ésteres de (met)acrilatos ligados na cadeia polissiloxano por uma ligação Si-C.

[0062] De acordo com uma modalidade, o organopolissiloxano D compreende:

a1) pelo menos uma unidade de fórmula **(I)** seguinte:



fórmula na qual:

- os símbolos R, idênticos ou diferentes, representam, cada um deles, um grupo alquila em C₁ a C₁₈ linear ou ramificado, um grupo arila ou aralquila em C₆ a C₁₂, eventualmente substituído, de preferência por átomos de halogênio, ou um radical alcóxi -OR⁴ com R⁴ sendo um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbonado compreendendo de 1 a 10 átomos de carbono,

- os símbolos Z sendo radicais monovalentes de fórmula -y-(Y')_n na qual:

- y representa um radical polivalente alquilenos

linear ou ramificado em C₁-C₁₈ eventualmente prolongado por radicais bivalentes oxialquileno ou polioxialquileno em C₁ a C₄ eventualmente substituído por um radical hidróxi,

- Y' representa um radical monovalente alquenilcarbonilóxi, e

- n é igual a 1, 2 ou 3, e

- a é um número inteiro igual a 0, 1 ou 2, b é um número inteiro igual a 1 ou 2 e a soma a+b= 1, 2 ou 3; e

a2) eventualmente unidades de fórmula **(II)**

seguinte:

$R_aSiO_{(4-a)/2}$ **(II)**

fórmula na qual:

- os símbolos R, idênticos ou diferentes, representam, cada um deles, um grupo alquila em C₁ a C₁₈ linear ou ramificado, um grupo arila ou aralquila em C₆ a C₁₂, eventualmente substituído, de preferência por átomos de halogênio, e

- a é um número inteiro igual a 0, 1, 2 ou 3.

[0063] Nas fórmulas (I) e (II) acima, o símbolo R pode vantajosamente representar um radical monovalente escolhido no grupo constituído por: metila, etila, propila, 3,3,3-trifluoropropila, xilila, tolila e fenila.

[0064] O organopolissiloxano D pode apresentar uma estrutura linear, ramificada, cíclica ou em rede. Quando se trata de organopolissiloxanos lineares, estes podem ser constituídos essencialmente por:

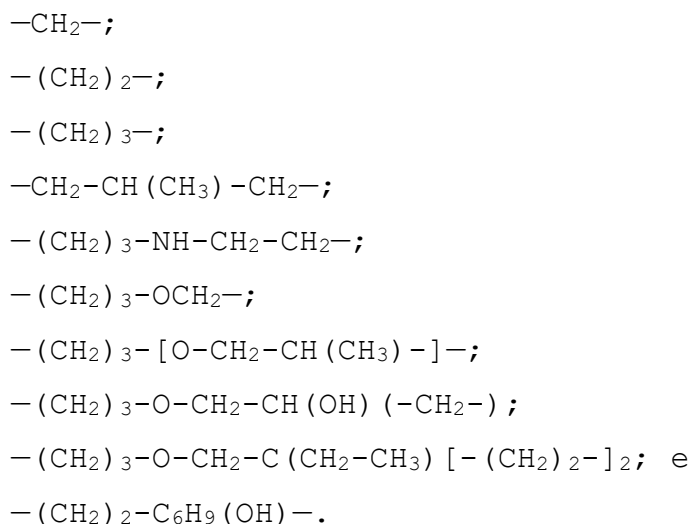
- unidades siloxilas "D" escolhidas entre as unidades de fórmulas $R_2SiO_{2/2}$, $RZSiO_{2/2}$ e $Z_2SiO_{2/2}$;

- unidades siloxilas "M" escolhidas entre as

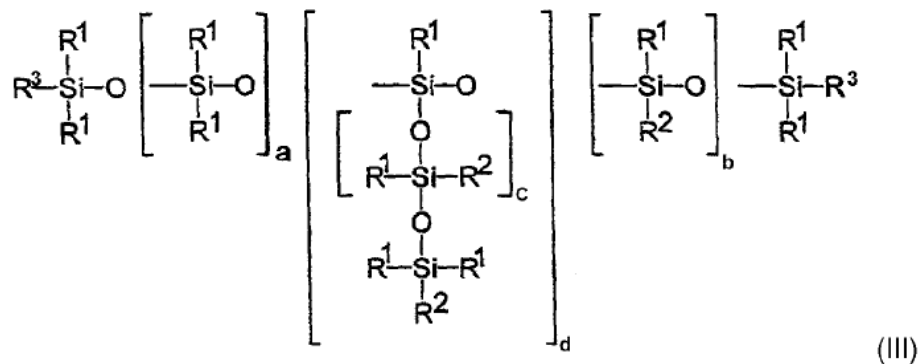
unidades de fórmulas $R_3SiO_{1/2}$, $R_2ZSiO_{1/2}$, $RZ_2SiO_{1/2}$ e $Z_3SiO_{1/2}$, e
 - os símbolos R e Z são tal como definidos acima
 para a fórmula (I).

[0065] De acordo com uma modalidade, na fórmula
 (I) acima, entre os radicais Y'
 alquênilarcarboniloximencionados acima, podem citar-se o
 acrilóxi $[CH_2=CH-CO-O-]$ e os radicais metacrilóxi:
 $[(CH_3)CH=CH-CO-O-]$ e $[CH_2=C(CH_3)-CO-O-]$.

[0066] A título de ilustração do símbolo e nas
 unidades de fórmula (I), mencionam-se os radicais:



[0067] De preferência, o organopolissiloxano D
 tem a fórmula (III) seguinte:



fórmula na qual:

- os símbolos R^1 , idênticos ou diferentes, representam, cada um deles, um grupo alquila em C_1 a C_{18} linear ou ramificado, um grupo arila ou aralquila em C_6 a C_{12} , eventualmente substituído, de preferência, por átomos de halogênio, ou um radical alcóxi $-OR^4$ com R^4 sendo um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbonado compreendendo de 1 a 10 átomos de carbono,

- os símbolos R^2 e R^3 , idênticos ou diferentes, representam cada um deles quer um radical R^1 quer um radical monovalente de fórmula $Z = -w-(Y')_n$ na qual:

- W representa um radical polivalente alquilenos linear ou ramificado em C_1 - C_{18} eventualmente prolongado por radicais bivalentes oxialquilenos ou polioxialquilenos em C_1 a C_4 eventualmente substituído por um radical hidróxi,

- Y' representa um radical monovalente alquenilcarbonilóxi, e

- n é igual a 1, 2 ou 3, e

- com $a = 0$ a 1000, $b = 0$ a 500, $c = 0$ a 500, $d = 0$ a 500 e $a+b+c+d = 0$ a 2500, e

- a condição de pelo menos um símbolo R^2 ou R^3 representar o radical monovalente de fórmula Z.

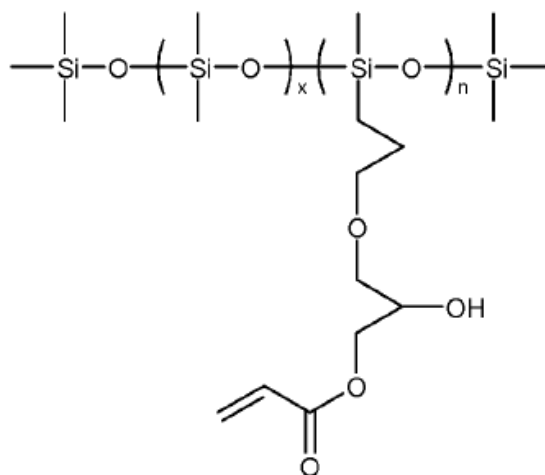
[0068] De acordo com uma modalidade preferencial, na fórmula (III) acima:

- $c=0$, $d=0$, $a = 1$ a 1000, $b = 1$ a 250, o símbolo R^2 representa o radical monovalente de fórmula Z e os símbolos R^1 e R^3 têm o mesmo significado que acima.

[0069] De maneira ainda mais preferencial, na fórmula (III) acima:

- $c=0$, $d=0$, $a=1$ a 500 , $b=1$ a 100 , o símbolo R^2 representa o radical monovalente de fórmula Z e os símbolos R^1 e R^3 têm o mesmo significado que acima.

[0070] De acordo com uma modalidade, o organopolissiloxano D, de acordo com a invenção, tem a fórmula seguinte:



na qual:

- x está compreendido entre 1 e 1000;
- n está compreendido entre 1 e 100.

[0071] As composições de silicone reticuláveis C, de acordo com a invenção, podem compreender ainda pelo menos um aditivo. Como aditivo, pode incluir-se pelo menos um aditivo de regulação da força de descolamento de uma interface silicone/adesivo na composição que é escolhido entre:

- (i) os derivados orgânicos (met)acrilatos, e
- (ii) os silicones de função(ões) (met)acrilato(s).

[0072] São particularmente adequados como derivados orgânicos (met)acrilatos, os compostos (met)acrilatos epóxidos, (met)acrilogliceropoliésteres, (met)acrilouretanos, (met)acrilopoliéteres,

(met)acrilopoliésteres e (met)acriloacrílicos. São mais particularmente preferenciais o triacrilato de trimetilolpropano, o diacrilato de tripropileno glicol e o tetra-acrilato de pentaeritritol.

[0073] De acordo com uma variante preferencial da invenção, o aditivo utilizado é uma silicone de função(ões) (met)acrilato(s). A título representativo de funções (met)acrilatos conferidas pela silicone e muito particularmente adequadas à invenção, pode-se mais particularmente citar os derivados acrilatos, metacrilatos, éteres de (met)acrilatos e ésteres de met(acrilatos) ligados na cadeia polissiloxano por uma ligação Si-C. Tais derivados acrilatos estão descritos nomeadamente nas patentes EP 0 281 718, FR 2 632 960 e EP 0 940 458.

[0074] Outros aditivos tais como tióis ou aminas aromáticas podem ser adicionados para acelerar a reticulação da composição.

[0075] De acordo com uma modalidade, a composição C não compreende platina.

[0076] A presente invenção refere-se também à utilização da composição C, de acordo com a invenção, para a preparação de filmes de silicone de propriedades antiaderentes.

[0077] De preferência, para preparar estes filmes de silicone, se utilizam composições C tal como definidas acima, nas quais a razão entre o número de moles de fotoiniciador A e o número de moles de funções Si-H do coiniador B está compreendida entre 0,5 e 20, de preferência entre 1 e 5, o referido coiniador B compreendendo preferencialmente pelo menos 0,08 mole, de

preferência entre 0,1 mole e 2,5 moles, de funções Si-H por 100 g.

[0078] A presente invenção refere-se também a um elastômero de silicone obtido por reticulação de uma composição C reticulável tal como definida acima.

[0079] A presente invenção refere-se também a um método de preparação de filmes de silicone com propriedades antiaderentes, compreendendo uma etapa de reticulação de uma composição C reticulável tal como definida acima.

[0080] De preferência, no método de acordo com a invenção, se utilizam composições C tal como definidas acima, nas quais a razão entre o número de moles de fotoiniciador de radicais A e o número de moles de funções Si-H do coiniçador B está compreendida entre 0,5 e 20, de preferência entre 1 e 5, o referido coiniçador B compreendendo preferencialmente pelo menos 0,08 mole, de preferência entre 0,1 mole e 2,5 moles de funções Si-H por 100 g de coiniçador B.

[0081] De acordo com uma modalidade do método da invenção, a etapa de reticulação é efetuada sob ar ou sob atmosfera inerte. De preferência, esta etapa de reticulação é efetuada sob atmosfera inerte.

[0082] De acordo com uma modalidade, a etapa de reticulação do método, de acordo com a invenção, é efetuada por radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm, de preferência sob atmosfera inerte.

[0083] A presente invenção refere-se também a um método de preparação de um revestimento em um substrato, compreendendo as etapas seguintes:

- a aplicação de uma composição **C** reticulável tal como definida acima sobre um substrato, e

- a reticulação da referida composição **C** por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm.

[0084] A radiação UV pode ser emitida por lâmpadas de vapor de mercúrio dopadas ou não cujo espectro de emissão se estende de 200 nm a 450 nm. Podem também ser utilizadas fontes luminosas tais como díodos eletroluminescentes, mais conhecidos sob o acrônimo "LED" (Light-Emitting Diodes) que fornecem uma luz UV ou visível pontualmente.

[0085] De acordo com uma modalidade preferencial da invenção, a radiação é de luz ultravioleta de comprimento de onda inferior a 400 nanômetros.

[0086] De acordo com uma modalidade preferencial da invenção, a radiação é de luz ultravioleta de comprimento de onda superior a 200 nanômetros.

[0087] A duração da irradiação pode ser curta e ela é geralmente inferior a 1 segundo e é da ordem de algumas centésimas de segundo para pequenas espessuras de revestimento. A reticulação obtida é excelente mesmo na ausência de qualquer aquecimento.

[0088] De acordo com uma modalidade, a etapa de reticulação é efetuada a uma temperatura compreendida entre 10°C e 50°C, de preferência entre 15°C e 35°C.

[0089] Naturalmente, pode-se regular a velocidade de endurecimento nomeadamente pelo número de lâmpadas U.V. utilizadas, pela duração de exposição aos U.V. e pela distância entre a composição e a lâmpada U.V.

[0090] A composição C, de acordo com a invenção, sem solvente, isto é, não diluída, pode ser aplicada com a

ajuda de dispositivos aptos a depositar, de uma maneira uniforme, pequenas quantidades de líquidos. Para esse efeito pode-se por exemplo utilizar o dispositivo chamado de "Helio glissant" que compreende em particular dois cilindros sobrepostos: a função do cilindro colocado mais em baixo, mergulhando na panela de impregnação onde se encontram as composições, é a de impregnar em uma camada muito fina o cilindro colocado mais acima, a função deste último é então depositar sobre o papel as quantidades desejadas das composições nas quais ele está impregnado, uma tal dosagem é obtida por regulação da velocidade respectiva dos dois cilindros que rodam em sentido oposto um relativamente ao outro.

[0091] As quantidades de composição C depositadas sobre os suportes são variáveis e estão compreendidas na maioria das vezes entre 0,1 e 5 g/m² de superfície tratada. Estas quantidades dependem da natureza dos suportes e das propriedades antiaderentes que se pretendem obter. Elas estão na maioria das vezes compreendidas entre 0,5 e 1,5 g/m² para os suportes não porosos.

[0092] Este método é particularmente adequado para preparar um revestimento de silicone antiaderente sobre um substrato que é um suporte flexível de têxtil, papel, policloreto de vinilo, poliéster, polipropileno, poliamida, polietileno, tereftalato de polietileno, poliuretano ou fibras de vidro não tecidas.

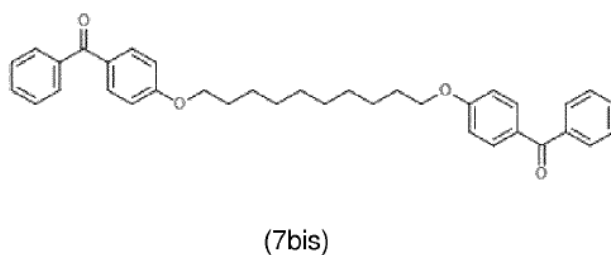
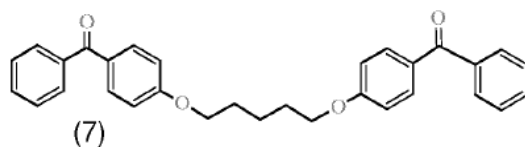
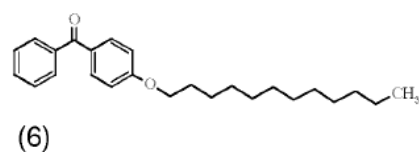
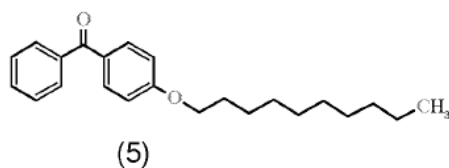
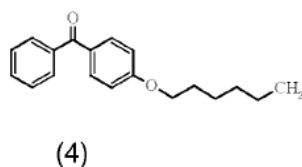
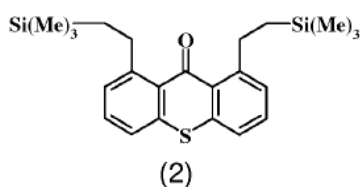
[0093] Estes revestimentos são particularmente adequados para serem utilizados no domínio da antiaderência.

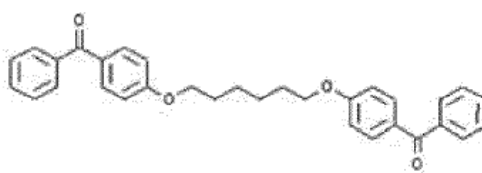
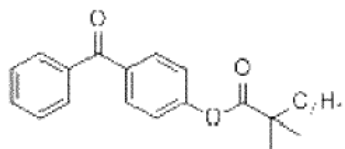
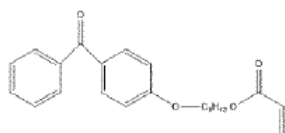
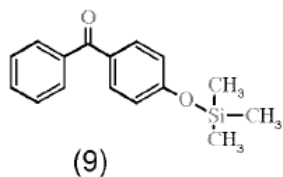
[0094] A presente invenção refere-se também,

portanto, a um substrato revestido suscetível de ser obtido de acordo com o método tal como definido acima. Como indicado acima, o substrato pode ser um suporte flexível de têxtil, papel, policloreto de vinilo, poliéster, polipropileno, poliamida, polietileno, tereftalato de polietileno, poliuretano ou fibras de vidro não tecidas.

[0095] Os substratos revestidos têm um caráter antiaderente, repelente de água, ou permitem propriedades de superfície melhoradas tais como ser escorregadio, ter resistência a manchas ou ter suavidade.

[0096] Um outro objeto da invenção refere-se aos compostos (2), (4), (5), (6), (7), (7bis), (9), (15), (16) e (17) seguintes:





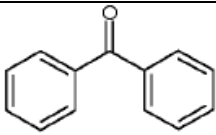
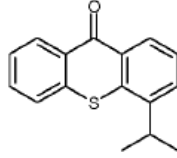
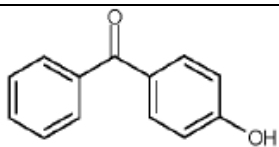
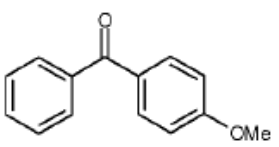
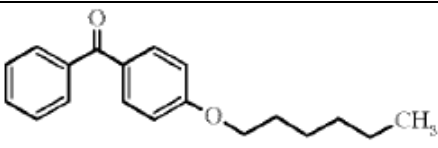
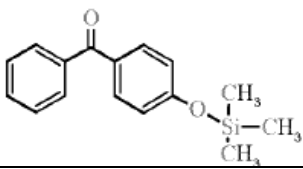
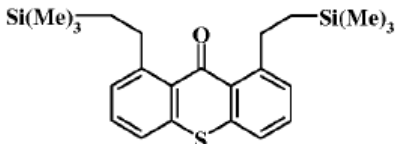
[0097] A invenção refere-se também à utilização de compostos (2), (4), (5), (6), (7), (7bis), (9), (15), (16) e (17) descritos acima como fotoiniciadores de radicais, e de preferência à utilização de compostos (2), (4), (5), (6), (7), (7bis), (9), (15), (16) e (17) descritos acima como fotoiniciadores de radicais para a reticulação de composições de silicone.

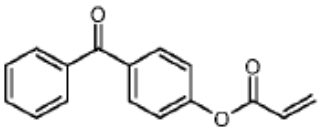
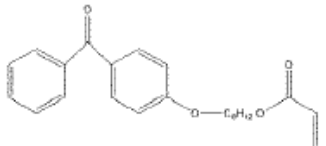
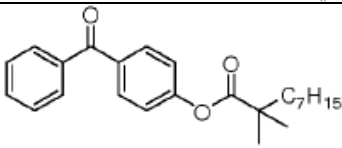
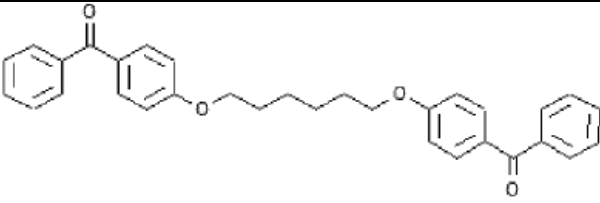
[0098] Os exemplos a seguir são dados a título ilustrativo e não limitativo. Eles permitem nomeadamente compreender melhor a invenção e fazer sobressair todas as suas vantagens.

EXEMPLOS

[0099] Nos exemplos seguintes, foram utilizados, de acordo com a invenção, diferentes fotoiniciadores, coiniciadores e silicones acrílicos, e suas estruturas estão indicadas nas tabelas abaixo.

Fotoiniciadores (tabela 1)

Nome	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Estrutura
Benzofenona (BP) da Rahn	182	
Genocure® LBP da RAHN (LBP)	188,74	Mistura de benzofenona e de 4-metilbenzofenona
Genopol® BP-2 da RAHN (BP-2)		Benzofenona polimérica
Isopropiltioxantona (ITX)	254,35	
BP-OH Composto (3)	198	
BP-OMe Composto (8)	212	
BP-OMeHexa Composto (4)	292	
BP-OTMeSi Composto (9)	270	
TX-TMVSil Composto (2)	384	

Nome	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Estrutura
BP-Acrilato (Fluorochem)	252	
BP-OHexa-Acrilato Composto (15)	352	
BP-O-CO-Neodeca Composto (16)	366	
BP-O-C ₆ H ₁₂ O-BP Composto (17)	466	

[00100] Entre os fotoiniciadores, os compostos (2), (4), (8), (9), (15), (16) e (17) foram sintetizados segundo os protocolos explicitados a seguir.

Síntese do composto (4)

[00101] Em um balão de duas bocas de 100 mL são introduzidas 40,4 mmol (6,67 g) de bromo-hexano e 20,2 mmol (2,79 g) de carbonato de potássio, em 10 mL de acetonitrila. A solução é depois levada à ebulição antes de se adicionar, gota a gota, uma solução de 10,1 mmol (2 g) de 4-hidroxibenzofenona em 30 mL de acetonitrila. A solução passa de incolor a amarela. A reação está terminada quando a solução fica de novo incolor.

[00102] Quando a reação está terminada a mistura é filtrada em Célite™, e o filtrado é concentrado em um

evaporador rotativo.

[00103] O produto é então purificado em coluna de sílica com um eluente 90/10 ciclo-hexano/acetato de etila. O produto é deixado 2 dias em um vácuo de bomba de palheta para eliminar os vestígios de bromo-hexano.

[00104] O produto obtido é um sólido cristalino branco com um rendimento de 70,7%.

Síntese dos compostos (5), (6), (7), (7bis), e (8).

[00105] O hidróxido de potassa sólido (4 equivalentes por função hidroxila) é adicionado a dimetilsulfóxido (DMSO) anidro (2 mL por mmol de função hidroxila). Após 5 minutos de agitação, 5 mmol de 4-hidroxibenzofenona e o composto halogenado diferente para cada composto (2 equivalentes por função hidroxila) são adicionados gota a gota à mistura de reação. A mistura é de seguida deixada uma noite à temperatura ambiente sob agitação e sob argônio. A mistura é de seguida acrescentada de 20 mL de água e extraída três vezes com diclorometano (20 mL por extração). As fases orgânicas são de seguida lavadas 10 cinco vezes com água (10 mL por lavagem). A fase orgânica é seca em MgSO₄. O solvente é de seguida evaporado no evaporador rotativo e depois em vácuo de bomba de palheta.

- o composto (5) foi obtido a partir de 4-hidroxibenzofenona e de bromodecano, com um rendimento de 89%;

- o composto (6) foi obtido a partir de 4-hidroxibenzofenona e de bromododecano, com um rendimento de 71%;

- o composto (7) foi obtido a partir de 4-hidroxibenzofenona e de 1,5-dibromopentano, com um rendimento

de 63%; e

- o composto (7bis) foi obtido a partir de 4-hidroxibenzofenona e de 1,10-dibromodecano, com um rendimento de 40%.

- O composto (8) foi obtido a partir de 5mmol de 4-hidroxibenzofenona e de bromometano com um rendimento de 67%.

Síntese do composto (9)

[00106] 0,25 mmol de dietileterato de brometo de magnésio é adicionado a uma mistura de 5 mmol de álcool e de 3 mmol de hexametildissilazano. A mistura de reação é agitada por 4h à temperatura ambiente.

[00107] O meio de reação é acrescentado de 10 mL de água e extraído três vezes com éter dietílico (10 mL por extração). As fases de éter reagrupadas são de seguida lavadas com água e depois secas em MgSO₄. O solvente é evaporado no evaporador rotativo e depois em vácuo de bomba de palheta.

[00108] Este composto foi obtido com um rendimento de 20% a partir de 5 mmol de 4-hidroxibenzofenona.

Síntese do composto (2)

[00109] 0,1 mmol de catalizador rutênio (RuH₂(CO)(P(C₆H₅)₃)₃) é adicionado a 10 mL de tolueno. A mistura de reação é agitada durante 15 min (o tempo de ativar o catalizador e a cor da solução tornar-se vermelha) a 135°C sob uma atmosfera inerte de Ar em uma montagem de refluxo. 5 mmol de tioxantona e 10 mmol de trimetilvinilsilano são adicionados ao meio de reação. A mistura de reação é deixada sob agitação durante 72 h a 135°C sob Ar. O composto (2) é recuperado e purificado por cromatografia em coluna de sílica

(eluente: ciclo-hexano/acetato de etila 9:1). O rendimento é superior a 90%.

Síntese do composto (15)

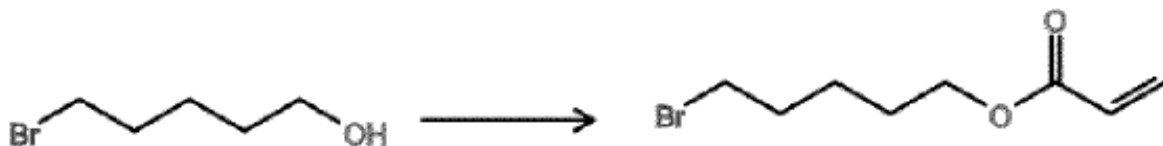
[00110] O composto (15), BP-OMexa-Acrilato, é sintetizado em duas etapas como descrito abaixo.

Etapa 1: Síntese do Br-Hexa-acrilato

[00111] Em um balão de duas bocas de 100 mL contendo 12 mL de CH₂Cl₂, adicionam-se, a 0°C, 16,57 mmol de 6-bromo-hexan-1-ol com 24,85 mmole de trietilamina e uma quantidade catalítica de DMAP (4-(dimetilamino)piridina). Em uma ampola de fundição, colocam-se 18,22 mmoles de cloreto de acrilato com 2 mL de diclorometano. Esta última mistura é adicionada gota a gota à solução preparada no balão. O conjunto é deixado reagir durante uma semana.

[00112] Uma vez a reação terminada, o meio de reação é extraído com CH₂Cl₂ depois lavado com 1N de HCl, água, e uma salmoura antes de ser seco em sulfato de magnésio anidro. A fase orgânica é então concentrada no evaporador rotativo. O produto obtido é então purificado por coluna de sílica com eluente 90/10 éter ciclo-hexano. O rendimento é de 65%.

Reação:



Etapa 2: Síntese do BP-O Hexa-Acrilato

Protocolo:

[00113] Em um balão de uma boca de 100 mL introduzem-se 8,26 mmol de 4-hidroxibenzofenona em 30 mL de

acetona com 12 mmol de K₂CO₃ puro. À mistura, são adicionadas sob agitação 8,20 mmol de Br-Hex-acrilato (etapa 1). A mistura é levada a 60°C sob agitação durante 24 horas.

[00114] Quando a reação é conseguida, a acetona é evaporada e a mistura de reação é lavada com duas vezes 30 mL de uma solução de HCl a 2N, duas vezes 30 mL de uma solução de 1N de bicarbonato de soda e duas vezes 30 mL de água. A fase orgânica é então seca em sulfato de magnésio e depois evaporada. O produto obtido é então purificado por coluna de sílica com eluente 90/10 éter ciclo-hexano. O rendimento em composto (15) BP-O Hexa-Acrilato é de 25%.

Síntese do composto (16) (BP-Q-CO-Neodeca)

[00115] A uma solução a 0°C contendo 15 mmol (3 g) de 4-hidroxibenzofenona, 22,5 mmol (4,29 g) de cloreto de ácido neodecanóico em 12 mL de diclorometano anidro, 22,5 mmol (2,27 g) de trietilamina, é adicionada uma quantidade catalítica de DMAP e deixada a reagir à temperatura ambiente sob agitação durante 1 noite. Uma vez a reação terminada, o meio de reação é diluído em 20 mL de éter dietílico, e a fase orgânica é lavada sucessivamente com uma solução de 2N de HCl, água, e uma salmoura antes de ser seca em sulfato de magnésio anidro. A fase orgânica é então concentrada no evaporador rotativo. O produto obtido é então purificado por coluna de sílica com eluente 90/10 éter ciclo-hexano. O rendimento obtido é de 66%.

Síntese do composto (17) (BP-OC₆H₁₂O-BP)

[00116] Em um balão de uma boca de 100 mL introduzem-se 24,6 mmol (4,876 g) de 4-hidroxibenzofenona em 50 mL de DMSO e depois introduzem-se 98,4 mmol (5,520 g) de potassa. 8,20 mmol (2 g) de 1,6-dibromo-hexano é então

introduzido gota a gota sob agitação e sob argônio. A reação é deixada a reagir durante 6 d.

[00117] Quando a reação está terminada, são introduzidos 100 mL de água. A mistura reacional é então extraída com 3 vezes 40 mL de diclorometano, e depois lavada com água. A fase orgânica é então seca em sulfato de sódio antes de ser evaporada.

[00118] O produto obtido é então seco em vácuo de bomba de palheta durante 2 d para se obter o produto puro. É um sólido branco cristalino. O rendimento obtido é de 94%.

Coiniciadores (tabela 2)

Composto	Nome/Fornecedor	Posição das unidades Si-H	Teor de Si-H (mol/100 g)
S1	Tris(trimetilsilil)silano (TMSS)	-	0,402
S2	Trifenilsilano (TPSi)	-	0,384
S3	Octadecilsilano (OctaSi)	-	1,054
H1	Óleo PMHSi de ABCR (AB 112087) (CAS: 63148-57-23)	Meio da cadeia	1,41
H2	Bluesil® 620V20	Fim da cadeia	0,114
H3	Bluesil®WR 68	Meio da cadeia	1,530
H4	Bluesil® 628V12H3,5	Meio da cadeia	0,362
H5	Óleo ALKASIL MH-1667	Meio da cadeia	0,0228

Composto	Nome/Fornecedor	Posição das unidades Si-H	Teor de Si-H (mol/100 g)
H6	Bluestar Silicones - organopolissiloxano hidrogenado	Meio da cadeia	1,097
H7	Bluestar Silicones - organopolissiloxano hidrogenado	Meio da cadeia	1,466
H8	Bluestar Silicones - organopolissiloxano hidrogenado	fim e meio da cadeia	0,0646
H9	Bluesil® 626V30H2,5	fim e meio da cadeia	0,252
H10	Bluestar Silicones - organopolissiloxano hidrogenado	fim e meio da cadeia	0,690
H11	Bluesil® Resina 10339	resina M'4Q	0,900

[00119] Os compostos S1, S2 e S3 são silanos.

[00120] Os compostos H1 a H10 são metil-hidrogenossiloxanos lineares em que as funções Si-H podem se encontrar na cadeia silicone, no final da cadeia silicone (extremidade das cadeias) ou nos dois.

[00121] O composto H11 é uma resina compreendendo unidades siloxilas "Q" de fórmula $\text{SiO}_{4/2}$ e unidades siloxilas "M'" de fórmula $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$.

Silicones acrílicos (tabela 3)

[00122] Os silicones acrílicos utilizados A1 e A2

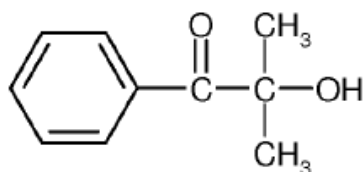
respondem à fórmula (III) acima mencionada na qual:

Composto	R ¹	R ²	R ³	a	b	d	c
A1	CH ₃	$-(CH_2)_3-O-CH_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-CH=CH_2$	CH ₃	85	7	0	0
A2	CH ₃	$-(CH_2)_3-O-CH_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{ }{C}}-CH=CH_2$	CH ₃	220	4	0	0

Exemplo 1: Monitoramento da polimerização de funções acrílicas de silicones acrílicos

[00123] Este exemplo refere-se à utilização do óleo H3 (cf. tabela 2 acima) como coiniciador em combinação com o fotoiniciador benzofenona para iniciar a polimerização de silicones acrílicos (A1 e A2, descritos na tabela 3 acima).

[00124] Além disso, para os ensaios comparativos, um fotoiniciador de tipo I também foi utilizado, a saber o Irgacure® 1173 (n° CAS: 7473-98-5) de estrutura seguinte:



[00125] As preparações são realizadas assim: A benzofenona foi pesada e introduzida na resina A1 ou A2, e o conjunto foi agitado até se obter um produto homogêneo (~30 minutos).

[00126] No final, após pesagem, o organo-hidrogenopolissiloxano H3, foi introduzido.

[00127] As preparações assim obtidas foram de seguida reticuladas sob radiação UV com uma lâmpada Mercúrio-Xenônio com um refletor de 365 nm. A potência da lâmpada UV

foi fixada em 510 mW.cm⁻².

[00128] As manipulações foram realizadas sob ar ou em laminado para se libertar de qualquer ação de inibição das espécies reativas com oxigênio. Quando as manipulações são feitas em laminado, a formulação é colocada entre duas folhas de polipropileno, e depois entre duas pastilhas de CaF₂.

[00129] O monitoramento de cinética de polimerização é realizado por Infra-Vermelho à Transformada de Fourier em Tempo Real (RT-FTIR, Vertex 70 da Brucker Optik). Esta técnica espectroscópica consiste em expor a amostra simultaneamente à luz e a um raio de infravermelho a fim de monitorar as alterações no espectro de IR a 1636 cm⁻¹ que é uma faixa característica da ligação C=C de funções acrílicas.

[00130] A taxa de conversão de C=C em C-C durante a polimerização está diretamente relacionada com a diminuição da área calculada sob o pico de 1636 cm⁻¹ de acordo com a equação seguinte: conversão (%) = (A₀ - A_t) / A₀ x 100 com A₀ sendo a área sob o pico antes de irradiação e A_t a área sob o pico a cada instante t da irradiação.

[00131] O traçado em função do tempo permite aceder à taxa de conversão final, mas também a outros parâmetros importantes, como a velocidade máxima de conversão ((R_p / [M]₀) x 100). Esta última é determinada pelo declive da curva Conversão(%) = f(t) em seu ponto de inflexão.

Demonstração da eficiência do escorvamento do sistema de tipo II nos silicones acrílicos A1 e A2 em laminado.

[00132] A tabela seguinte (tabela 4) expressa as

misturas efetuadas em uma base de 2 g de resina A1 ou A2. Os dados estão expressos em % de peso. Estas manipulações foram efetuadas em laminado.

Tabela 4:

	A1					A2				
	1C	2C	3C	4C	5 (inv.)	6C	7C	8C	9C	10 (inv.)
Irgacure® 1173	-	1%	-	-	-	-	1%	-	-	-
BP	-	-	1%	-	1%	-	-	1%	-	1%
H3	-	-	-	1%	1%	-	-	-	1%	1%
Rp/[M] 0x100	NA	82	7,3	1,9	52,6	NA	160	4,3	0,7	61,5
Conversão (%)	12	99	36	16	98	9	99	27	14	93

[00133] Os exemplos denotados por C correspondem a exemplos comparativos e os outros exemplos (5 e 10) correspondem a composições, de acordo com a invenção.

[00134] Estes ensaios mostram claramente que o fotoiniciador (benzofenona) ou o coiniador (H3) não são eficazes separadamente na qualidade de iniciadores de polimerização (ensaios 3C & 4C e ensaios 8C & 9C).

[00135] Em contrapartida, a combinação de dois elementos para constituir o sistema fotoiniciador de tipo II, de acordo com a invenção, é eficaz (ensaio 5 vs 3C & 4C e ensaio 10 vs 8C & 9C).

[00136] As conversões obtidas são bastante convincentes em comparação com o fotoiniciador de tipo I, Irgacure® 1173 (ensaio 5 vs 2C e ensaio 10 vs 7C).

Demonstração da eficiência do escorvamento do

sistema de tipo II nos silicones acrílicos A1 e A2 sob ar.

[00137] A tabela seguinte (tabela 5) expressa as misturas efetuadas em uma base de 2 g de resina A1 ou A2. Os dados estão expressos em % de peso. Estas manipulações foram efetuadas sob ar.

Tabela 5:

	A1		A2	
	11C	12 (inv.)	13C	14 (inv.)
Irgacure® 1173	1%	–	1%	–
BP	–	1%	–	1%
H3	–	1%	–	1%
Rp/ [M] 0x100	75	44,6	148	44,5
Conversão (%)	92	79	95	94

[00138] Os exemplos denotados por C correspondem a exemplos comparativos e os exemplos 12 e 14 correspondem a composições, de acordo com a invenção.

[00139] Estes ensaios mostram que o sistema fotoiniciador de tipo II, de acordo com a invenção, permite também uma polimerização realizada sob ar em comparação com o sistema de tipo I conhecido como sendo dos mais robustos (ensaio 11C vs 12 e ensaio 13C vs 14).

Exemplo 2: Utilização de outros fotoiniciadores

[00140] O exemplo 1 é reproduzido substituindo a benzofenona por um derivado de benzofenona ou um derivado de isopropiltioxantona.

[00141] O coiniador é o óleo H1 (cf. tabela 2).

[00142] Os ensaios foram efetuados utilizando

$1,2 \cdot 10^{-4}$ moles de fotoiniciador e $8,05 \cdot 10^{-5}$ moles de ligações -Si-H.

[00143] Como no exemplo 1, foram utilizados 2 g de silicone acrílica (A1).

[00144] Os fotoiniciadores testados são BP-OH, BP-OMe, BP-O-Hexa, BP-OTMeSi, TX-TMVS_i, BP-Acrilato, BP-O-Hexa-Acrilato, BP-O-CO-Neodeca e BP-O-C₆H₁₂-O-BP cujas estruturas estão descritas na tabela 1.

[00145] Os resultados obtidos estão indicados na tabela 6 abaixo.

Tabela 6:

Fotoiniciador	Rp/[M] ₀ x 100	Conv. (%)
BP-OH	5,7	90
BP-OMe	2,8	91,8
BP-O-Hexa	9,5	92
BP-OTMeSi	7,6	94
TX-TMVS _i	1,8	55
BP-Acrilato	24	86
BP-O-Hexa-Acrilato	52	89
BP-O-CO-Neodeca	45	94
BP-O-C ₆ H ₁₂ -O-BP	15,5	77,2

[00146] Foi, portanto, possível constatar que os fotoiniciadores testados, para além da benzofenona, permitem também, em associação com um organo-hidrogenopolissiloxano, polimerizar as silicones acrílicas testadas.

Exemplo 3: Utilização de outros coiniciadores silanos

[00147] Foram efetuados ensaios de polimerização

nas mesmas condições que as do exemplo 1, modificando a natureza do coiniador. Aqui o óleo organo-hidrogenopolissiloxano foi substituído por um silano escolhido dentre S1, S2 ou S3 descritos na tabela 2.

[00148] O fotoiniciador utilizado é a benzofenona (BP), como no exemplo 1, ou a isopropiltioxantona (ITX).

[00149] Os ensaios foram efetuados utilizando $1,2 \cdot 10^{-4}$ moles de coiniador e $8,05 \cdot 10^{-5}$ moles de ligações - Si-H, em laminado.

[00150] Como no exemplo 1, foram utilizados 2 g de silicone acrílica (A1 ou A2).

[00151] Os resultados obtidos estão indicados nas tabelas 7 e 8 abaixo.

Tabela 7: Com a benzofenona

	A1		A2	
	Rp/ [M] $\times 100$	Conv. (%)	Rp/ [M] $\times 100$	Conv. (%)
S1	47	99	50,7	99
S2	62,4	99	55,1	99
S3	59,8	99	59,2	99

Tabela 8: Com a ITX

	A1	
	Rp/ [M] $\times 100$	Conv. (%)
S1	4,8	91,5
S2	6,1	93,7
S3	3,1	90,2

[00152] Foi, portanto, possível constatar que os silanos testados permitem também, em associação com a

benzofenona ou com a isopropiltioxantona, polimerizar os silicones acrílicas testadas.

[00153] Nos exemplos seguintes, composições de silicone, de acordo com a invenção, foram impregnadas e depois reticuladas por exposição a uma radiação em suportes flexíveis. Foram avaliados os desempenhos antiaderência de suportes assim obtidos. Para isso, as formulações são preparadas por mistura de diferentes compostos descritos nos exemplos 5 a 9, depois impregnadas com a ajuda de um piloto de impregnação Rotomec em diferentes suportes nas condições descritas nos diferentes exemplos.

Testes efetuados nos suportes impregnados de revestimentos de silicone antiaderentes

[00154] **Depósito:** Controle do depósito de silicone impregnado na superfície por análise por Fluorescência X do silício (Lab-X 3000 de Oxford). Um tubo de raios X excita a camada eletrônica de átomos de silício, o que provoca uma emissão de raios X proporcional à quantidade de silício excitado. Este valor ou número de impulsos é transformado por cálculo (utilizando a reta de calibração) em quantidade de silicone.

[00155] **"Smear":** Controle qualitativo da polimerização de superfície pelo método do traço do dedo que consiste em:

- Dispor a amostra de suporte impregnada de silicone a controlar em uma superfície plana e rígida;
- Fazer um traço com a ponta do dedo pressionando moderadamente, mas firmemente; e
- Examinar a olho o traço assim feito, de preferência com luz rasante. Pode-se ver, assim, a presença

de um traço mesmo muito leve pela diferença de brilho da superfície.

[00156] A apreciação é qualitativa. Quantifica-se o "Smear" com os seguintes parâmetros:

A: muito bom, sem vestígio do dedo

B: um pouco menos bom, traço um pouco visível

C: traço evidente

D: traço muito evidente e aspeto oleoso da superfície, produto mal polimerizado.

nota de A a D: do melhor resultado para o pior.

[00157] **"Rub-off"**: Controle da capacidade do silicone para aderir no suporte flexível por esfoliação em idas-e-voltas com o dedo, consistindo em:

- Dispor a amostra de suporte impregnado de silicone a controlar em uma superfície plana e rígida; a silicone estando sobre a face superior;

- Fazer 10 Idas e Voltas com a ponta do dedo (em um comprimento de 10 cm aproximadamente) pressionando moderadamente, mas firmemente;

- Examinar a olho o surgimento da esfoliação. A esfoliação corresponde ao surgimento de um pó fino branco ou de pequenas bolinhas que rolam sob o dedo.

[00158] A apreciação é qualitativa. Quantifica-se a esfoliação com os seguintes parâmetros:

- 10: muito bom, não surge esfoliação no final de 10 I-V

- 1: muito mau, há esfoliação desde a primeira ida

[00159] A nota corresponde ao número de idas-e-voltas (de 1 a 10) a partir do qual a esfoliação aparece.

[00160] Uma nota de 1 a 10: do mais fraco para o

melhor resultado.

[00161] **Desidratação:** Apreciação do grau de polimerização da camada de silicone por avaliação da transferência de silicone em um adesivo colocado em contato com a impregnação com a ajuda de uma tinta de tensão de superfície normalizada. O método é o seguinte:

- Selecionar uma amostra de aproximadamente 20 x 5 cm do papel impregnado de silicone a caracterizar, tirada no sentido do desenrolamento (sentido da máquina);

- Cortar um comprimento de ~ 15 cm de fita adesiva, depois depositar o seu lado adesivo sobre o papel a testar, sem pregas, exercendo 10 vezes uma pressão por deslizamento do dedo no comprimento da fita adesiva. (Fita adesiva "Scotch" de 3 M, referência 610, largura: 25 mm);

- Remover a fita adesiva e colocá-la em um plano, a parte adesiva para cima;

- Depositar sobre a parte adesiva da fita, com uma cotonete (de uso único), um traço de tinta em um comprimento de aproximadamente 10 cm (tintas de marca SHERMAN ou FERARINI e BENELI de tensão de superfície ~ 30 dinas/cm e de viscosidade 2 a 4 mPa/s). Iniciar imediatamente o cronômetro;

- Considera-se que se entra na fase do fenômeno de desidratação quando o traço de tinta muda de aspecto, parar então o cronômetro;

- A deposição de tinta na parte adesiva da fita deve ser feita nos 2 minutos seguintes à impregnação do silicone;

- Se o resultado obtido é < 10 segundos, se estima que há migração de silicone no adesivo, e que a polimerização não está completa;

- Atribui-se uma nota de 0 a 10 correspondente ao tempo decorrido em segundos antes da observação do fenômeno de desidratação;

- Se o resultado for 10 segundos, se estima que a polimerização está completa. Neste caso, atribui-se uma nota de 10 significando que o resultado é muito bom;

- Anotar a nota obtida e a tinta utilizada (nome, marca, tensão de superfície, viscosidade).

[00162] **Extraíveis:** Medir a quantidade de silicone que não está enxertada no reticulado formado durante a polimerização. Estes silicones são extraídos do filme por imersão da amostra desde a saída da máquina na MIBK durante 24 h no mínimo. Esta é medida por espectroscopia de absorção de chama.

Preparação de artigos multicamada autoadesivos

[00163] Um suporte adesivo normalizado TESA7475 (suporte = PET - adesivo = acrílico) é complexado no forro de silicone produzido acima (= suporte impregnado de um revestimento de silicone obtido por reticulação sob UV) para formar um artigo multicamada. Foram realizados ensaios de tração para determinar as forças de descolamento antes e após envelhecimento bem como os valores de adesão subsequente e o de "loop-tack". Estes testes são descritos abaixo.

Ensaio efetuado nos artigos multicamada obtidos

Adesão subsequente ou "Subsequente adesão" (ou "SubAd") :

[00164] Medida de verificação da conservação de adesividade dos adesivos (TESA 7475) tendo estado em contato com o revestimento de silicone de acordo com o teste FINAT 11 (FTM 11) conhecido do perito na técnica. Aqui o provete de

referência é PET e os adesivos são mantidos em contato com a superfície de silicone a testar 1 dia a 70°C e 7 dias a 70°C.

[00165] Os resultados se expressam em % de conservação de força adesiva de fita de referência: $CA = (Fm2/Fm1) \times 100$ em % com:

$Fm2$ = Média das forças de descolamento da fita após 20 h de contato com suporte siliconado; e

$Fm1$ = Média das forças de descolamento da fita sem contato com suporte siliconado.

[00166] **"Loop-tack"**: O teste de "loop-tack" consiste na determinação da força necessária para separar, a 300 mm/min, uma laçada de adesivo (TESA 7475) colocado em contato e sem pressão com um material padrão. O reporte de resultado entre um adesivo limpo e um adesivo complexado 1 dia a 23°C permite apreciar a perda de adesividade de acordo com o teste FINAT 9 (FTM9) conhecido do perito na técnica.

[00167] O resultado final será a média de três medidas expressa em N/polegada (unidade: 1 polegada = 2,54 cm).

[00168] **"Release"**: As medidas de forças de descasque foram efetuadas com o adesivo normalizado TESA 7475. Os provetes do artigo multicamada (adesivo em contato com a superfície de silicone) foram conservados 1 dia a 23°C, 1 dia a 70°C e 7 dias a 70°C nas condições de pressão requeridas, e depois testados a baixa velocidade de descasque de acordo com o teste FINAT 3 (FTM 3) conhecido do perito na técnica.

[00169] A força de descolamento se expressa em cN/polegada e se mede com a ajuda de um dinamômetro, após colocar sob pressão amostras quer à temperatura ambiente

(23°C) quer a temperatura mais elevada para testes de envelhecimento acelerado (em geral 70°C).

Exemplo 4:

[00170] Neste exemplo, foi utilizada a benzofenona como fotoiniciador e, a título de co-iniciador, o composto H9 (cf. tabela 2). As diferentes formulações são descritas na tabela 11 seguinte. Foi também testado um sistema fotoiniciador de tipo I que é o etil(1,4,6-trietilbenzoil)fenilfosfinato (PA I).

[00171] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle a 100 W/cm

- Corona: 1000 W - O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00172] O suporte de impregnação é LDPE de 87 g/m². A impregnação é realizada na face exterior do suporte. O depósito pretendido está compreendido entre 0,8 e 1,0 g/m².

[00173] Na saída da máquina, os resultados dos testes realizados são apresentados na tabela 9 seguinte:

Tabela 9

Composição	Comp. PA tipo I	Invenção Ex A1	Invenção Ex A2	Invenção Ex A3
A1 (g)	99	99	99	99
PA I (g)	1			
BP (g)		1	1	1
H9 (g)		0,5	1	5
BP (mol/100g composição)		0,0055	0,0054	0,0052
SiH (mol/100g composição)		0,0013	0,0025	0,0120
razão mol BP/SiH		4,4	2,2	0,4

Composição	Comp. PA tipo I	Invenção Ex A1	Invenção Ex A2	Invenção Ex A3
Caracterização do revestimento				
"smear"	A	A	A	A
"rub-off"	10	10	10	10
desidratação	10	10	10	0
Extraíveis (100 cm ²) dosagem	3,16	4,3	4,7	6,55
Extraíveis em linha (100 cm ²) %	4,2	6,4	7,3	10,4
Composição	Comp. PA tipo 1	Invenção Ex A1	Invenção Ex A2	Invenção Ex A3
Caracterização do artigo multicamada TESA 7475				
Subadesão 1d@70°C	0,8	0,7	0,7	0,6
Subadesão 1d@70°C (%)	71	65	64	60
Subadesão 7d@70°C	0,72	0,75	0,72	0,71
Subadesão 7d@70°C (%)	67	70	68	67
"Loop Tack" (N) segundo FINAT3 (1d@23°C)	24	22,3	24,6	19,1
"Loop Tack" (%) segundo FINAT3 (1d@23°C)	108	102	112	87
"Release" TESA 7475				
1d@23°C	11,82	9,4	9	7,2
1d@70°C	13,73	9,63	9,42	10,43
7d@70°C	19,82	16,5	23,2	71,9

[00174] Este exemplo mostra que, para os fotoiniciadores de tipo II os melhores resultados são obtidos com baixas concentrações de funções Si-H na composição de silicone (Exemplos A1 e A2) comparáveis às obtidas com um fotoiniciador de tipo I. O exemplo A3 em que a composição de silicone compreende 0,012 mol Si-H/100 g conduz a uma taxa elevada de extraíveis, a um desempenho menos bom no teste de

desidratação e a uma "release" elevada após 7 dias a 70°C.

Exemplo 5: Influência da concentração de fotoiniciador e de coiniçador.

[00175] Neste exemplo, fizemos variar na composição de impregnação o teor molar de Si-H na composição de impregnação e o teor molar de fotoiniciador. Para isso, foram utilizadas 3 concentrações molares de funções Si-H diferentes (0,001 - 0,002 e 0,003 mol/100 g de composição de silicone) e, para cada uma, 4 concentrações molares de fotoiniciador (0,0017 - 0,0033 - 0,0064 e 0,0129 mol/100 g de composição de silicone), tendo por testemunha o sistema fotoiniciador de tipo I PA I. O fotoiniciador utilizado é o Genocure® LBP.

[00176] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle a 200 W/cm
- Corona: 1000 W - O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00177] O suporte de impregnação é LDPE de 23 g/m². A impregnação é realizada na sua face EXTERIOR. O depósito pretendido está compreendido entre 0,8 e 1,0 g/m².

[00178] A tabela 10 seguinte resume as diferentes composições de silicone utilizadas bem como os resultados obtidos nos testes acima mencionados.

Tabela 10:

Composição	Comp.PA tipo I	Invenção Ex B1	Invenção Ex B2	Invenção Ex B3	Invenção Ex B4	Invenção Ex B5	Invenção Ex B6
A1 (g)	100,48	100,33	100	101,18	99,99	101,21	99,89
PA I (g)	0,98						
LBP (g)		0,32	0,62	1,21	2,43	0,32	0,61
H9 (g)		0,3	0,32	0,31	0,3	0,61	0,64
LBP (mol/100g composição)		0,0017	0,0032	0,0062	0,0125	0,0017	0,0032
SiH (mol/100g composição)		0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
razão mol LBP/SiH		2,2	4,1	8,2	17,0	1,1	2,0
Caracterização do revestimento							
"smear"	A	A	A	A	A	A	A
"rub-off"	10	10	10	10	10	10	10
desidratação	9	10	10	10	9	10	10
Extrativos (100 cm ²) dosagem	1,7	2,58	2,71	2,83	2,59	3,47	3,24
Extrativos em linha (100 cm ²) %	2,5	3,9	4,3	3,9	4,2	4,9	5,1
Caracterização do artigo multicamada TESA 7475							
Subadesão 1d@70°C	0,78	0,77	0,77	0,74	0,76	0,78	0,77
Subadesão 1d@70°C (%)	84	83	83	79	82	84	83
Subadesão 7d@70°C	0,68	0,57	0,57	0,55	0,61	0,68	0,5
Subadesão 7d@70°C (%)	92	78	77	74	83	93	68
			"Release" TESA 7475				
1d@23°C	10,94	8,63	8,29	8,19	8,78	7,7	8,06
1d@70°C	11,33	9,43	9,29	10,3	10,24	10,48	10,49
7d@70°C	14,36	14,37	14,4	17,51	14,97	21,92	18,15

Tabela 10 (continuação)

Composição	Invenção Ex B7	Invenção Ex B8	Invenção Ex B9	Invenção Ex B10	Invenção Ex B11	Invenção Ex B12
A1 (g)	100,59	99,48	100,59	100,78	100,34	99,86
PA I (g)						
LBP (g)	1,21	2,41	0,3	0,62	1,19	2,42
H9 (g)	0,62	0,62	1,26	1,23	1,26	1,24
LBP (mol/100g composição)	0,0063	0,0124	0,0016	0,0032	0,0061	0,0124
SiH (mol/100g composição)	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
razão mol LBP/SiH	4,1	8,2	0,5	1,1	2,0	4,1
Caracterização do revestimento						
"smear"	B	A	B	A	B	A
"rub-off"	10	10	10	10	10	10
desidratação	8	10	9	10	9	9
Extraíveis (100 cm²) dosagem	3,18	2,71	3,61	3,46	3,52	3,09
Extraíveis em linha (100 cm²) %	4,7	4,2	5,3	5,3	5,1	4,9
Caracterização do artigo multicamada TESA 7475						
Subadesão 1d@70°C	0,79	0,57	0,72	0,75	0,69	0,72
Subadesão 1d@70°C (%)	85	62	78	81	75	77
Subadesão 7d@70°C	0,6	0,57	0,65	0,48	0,55	0,56
Subadesão 7d@70°C (%)	81	78	88	65	75	76
			"Release" TESA 7475			
1d@23°C	8,03	9,31	7,13	7,81	7,69	8,49
1d@70°C	10,14	11,19	8,91	9,13	10,25	11,58
7d@70°C	24,07	19,74	36,11	16,11	17,6	21,47

[00179] De acordo com a tabela 10 acima, observa-se que, para todos estes ensaios, os resultados dos testes de trabalho e as medidas de extraíveis são satisfatórias. Constata-se que quando se aumenta a concentração de funções Si-H na composição, o teor de extraíveis aumenta. Em particular, foi constatado que é particularmente vantajoso utilizar concentrações baixas de funções Si-H.

Exemplo 6: Influência do teor de funções Si-H dos coiniciadores

[00180] Neste exemplo, os ensaios foram efetuados a concentração constante de funções Si-H na composição de partida, mas utilizando óleos organo-hidrogenopolissiloxanos com teor de funções Si-H variável. Foram utilizados os óleos H4, H9, H8 e H5 (cf. tabela 2). Foi utilizada uma concentração constante de fotoiniciador Genocure® LBP.

[00181] Estas formulações foram testadas a baixa velocidade de impregnação e elevada potência da lâmpada.

[00182] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle a 200 W/cm
- Corona: 1000 W - O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00183] O suporte de impregnação é LDPE de 23 g/m². A impregnação é realizada na sua face EXTERIOR. O depósito pretendido encontra-se entre 0,8 e 1,0 g/m² (0,90 ± 0,10).

[00184] A tabela 11 seguinte resume as composições utilizadas e os resultados obtidos depois dos testes acima mencionados.

Tabela 11

Composição	Comp.PA tipo I	Invenção Ex C1	Invenção Ex C2	Invenção Ex C3	Invenção Ex C4
A1 (g)	100,09	100,33	100	101,18	99,99
PA I (g)	1,07				
LBP (g)		1,18	1,2	1,21	1,23
H4 (g)		0,34			
H9 (g)			0,52		
H8 (g)				1,95	
H5 (g)					5,53
LBP (mol/100g composição)		0,0061	0,0062	0,0061	0,0061
SiH (mol/100g composição)		0,0012	0,0013	0,0012	0,0012
razão mol LBP/SiH		5,1	4,8	5,1	5,2
	Caracterização do revestimento				
"smear"	B	A	A	A-B	A
"rub-off"	9	9	9	9	10
desidratação	10	10	10	10	2
Extraíveis (100 cm²) dosagem	2,72	3,13	2,99	3,89	4,75
Extraíveis em linha (100 cm²) %	3,9	4,4	4,6	5,7	6,7
	Caracterização do artigo multicamada TESA 7475				
Subadesão 1d@70°C	0,73	0,74	0,68	0,71	
Subadesão 1d@70°C (%)	76	77	70	74	56
Subadesão 7d@70°C					0,55
Subadesão 7d@70°C (%)	90	83	87	78	58
"Loop Tack" (N) segundo FINAT3	25,2	24,8	20,7	19,5	12,9
"Loop Tack" (%) segundo FINAT3 (1d@23°C)	88	87	73	68	45
	"Release" TESA 7475				
1d@23°C	10,23	9,17	8,06	7,43	7,05
1d@70°C	12,22	11,76	11,97	27,47	9,98
7d@70°C	15,53	16,18	24,77	96,6	15,72

[00185] Constata-se que a desidratação é degradada com o óleo H5 (Ex C4) que tem o teor mais baixo de funções Si-H (0,0228 mol/100 g).

[00186] O óleo H8 (Ex C3) com um teor em funções Si-H de 0,0646 mol/100 g apresenta uma taxa de extraíveis superior em 24% às obtidas com os coiniciadores H4 e H9 (Ex C1 e C2) e os valores de "release" aumentam significativamente após 1 e 7 dias a 70°C.

[00187] Este exemplo mostra portanto que é preferível utilizar como coiniciador um organo-hidrogenopolissiloxano compreendendo pelo menos 0,05 mole de funções Si-H por 100 g, e de preferência pelo menos 0,08 mole de funções Si-H por 100 g.

Exemplo 7: Ensaios de impregnação com diferentes óleos segundo o teor em funções Si-H e a posição das unidades Si-H

[00188] Este exemplo refere-se ao estudo do impacto na polimerização da natureza de coiniciadores e em particular da posição de unidades Si-H (extremidade da cadeia, na cadeia ou ambas).

[00189] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle a 200 W/cm

- Corona: 1000 W - O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00190] O suporte de impregnação é LDPE Branco GLD3 de 28 g/m². A impregnação é realizada na sua face EXTERIOR. O depósito pretendido está compreendido entre 0,8 g/m² e 1,0 g/m².

[00191] A título de fotoiniciador, foi utilizado

o Genocure® LBP (tabela 1). O coiniador é escolhido entre diferentes óleos ou resinas com diferentes estruturas e teor de funções Si-H (cf. tabela 2).

[00192] A tabela 12 seguinte resume as diferentes composições utilizadas bem como os resultados obtidos na sequência dos testes acima mencionados.

Tabela 12

Composição	Comp. PA tipo I	Invenção Ex D1	Invenção Ex D2	Invenção Ex D3	Invenção Ex D4	Invenção Ex D5	Invenção Ex D6	Invenção Ex D7	Invenção Ex D8
A1 (g)	100,07	100,02	100,09	100,16	100	100,08	100,02	100,12	100,18
PA I (g)	1,002								
LBP (g)		0,47	0,48	0,47	0,47	0,46	0,49	0,46	0,48
H2 (g)		0,691							
H9 (g)			0,325						
H10 (g)				0,125					
H4 (g)					0,231				
H6 (g)						0,077			
H3 (g)							0,057		
H7 (g)								0,062	
H11 (g)									0,091
LBP (mol/100g comp.)		0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0024	0,0026	0,0024	0,0025
Si H (mol/100g comp.)		0,0008	0,0008	0,0009	0,0008	0,0008	0,0009	0,0009	0,0008
razão mol LBP/SiH		3,2	3,1	2,9	3,0	2,9	3,0	2,7	3,1
Caracterização do revestimento									
"smear"	A-B	A	A-B	A-B	A	A-B	A	A-B	A

Composição	Comp. PA tipo I	Invenção Ex D1	Invenção Ex D2	Invenção Ex D3	Invenção Ex D4	Invenção Ex D5	Invenção Ex D6	Invenção Ex D7	Invenção Ex D8
"rub-off"	9,5	9,5	9	9	10	10	10	9,5	10
desidratação	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Extraíveis (100 cm ²) dosagem	0,95	1,71	2,08	1,82	1,87	1,91	2,02	1,87	2,03
Extraíveis em linha (100 cm ²) %	1,3	2,4	2,9	2,6	2,8	2,5	3	2,8	3,1

[00193] O "Smear" está classificado de A-B a A para toda a série. O "Rub-off" está compreendido entre 9 e 10. A desidratação é de 10. A polimerização das composições impregnadas é, portanto, boa para todas as formulações e não é significativamente afetada pela natureza do coiniador utilizado nem pelo posicionamento das unidades Si-H na cadeia. Todos os valores de extraíveis estão compreendidos entre 2,4% e 3,1%. Isto confirma o fato de a polimerização ser boa seja qual for a posição das unidades Si-H.

[00194] Os resultados da caracterização do artigo multicamadas e os valores de "release" são também satisfatórios.

[00195] Este exemplo confirma também que se obtêm muito bons resultados quando o coiniador tem um teor de Si-H maior ou igual a 0,05 mol/100 g.

Exemplo 8: Ensaios de impregnação com uma mistura de A1 e A2

[00196] Neste exemplo foi utilizada uma mistura de organopolissiloxanos com função acrilato. O Genocure® LBP foi utilizado como fotoiniciador e o óleo H9 como

coincidiador.

[00197] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle a 200 W/cm

- Corona: 1000 W - O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00198] O suporte de impregnação é PET 30,01/30 Transparente de 30 g/m² da TORAY. A impregnação é realizada na sua face EXTERIOR. O depósito pretendido está compreendido entre 0,8 g/m² e 1,0 g/m². A tabela 13 seguinte resume as diferentes composições utilizadas bem como os resultados obtidos na sequência dos testes acima mencionados.

Tabela 13

Composição	Comp.PA tipo I	Comp.PA tipo I	Invenção Ex E1	Invenção Ex E2	Invenção Ex E3
A1 (g)	100,06	95,097	100,16	95,101	89,992
A2 (g)		5,096		5,095	10,122
PA I (g)	1,04	1,06			
LBP (g)			0,47	0,43	0,43
H9 (g)			0,339	0,327	0,333
LBP (mol/100g composição)			0,0025	0,0023	0,0023
SiH (mol/100g composição)			0,0009	0,0008	0,0008
razão mol LBP/SiH			2,9	2,8	2,7
Caracterização do revestimento					
"smear"	A-B	A	A	A	A
"rub-off"	9	10	10	10	10
desidratação	10	10	10	10	9
Extraíveis (100 cm ²) dosagem	0,76	0,99	1,37	1,58	2,06
Extraíveis em linha (100 cm ²) %	1,1	1,5	2	2,4	3

Exemplo 9:

[00199] Foi realizada uma nova série de ensaios para testar concentrações mais baixas nas composições de silicone de fotoiniciador e co-iniciador. O Genocure® LBP e o Genocure® LBP-2 foram utilizados como fotoiniciadores e o óleo H9 como co-iniciador.

[00200] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle a 100 W/cm

- Corona: 1000 W - O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00201] O suporte de impregnação é LDPE. A impregnação é realizada na sua face EXTERIOR. O depósito pretendido está compreendido entre 0,8 g/m² e 1,0 g/m².

[00202] A tabela 14 seguinte resume as diferentes composições utilizadas bem como os resultados obtidos na sequência dos testes acima mencionados.

Tabela 14

Composição	Comp.PA tipo I	Invenção Ex F1	Invenção Ex F2	Invenção Ex F3	Invenção Ex F4	Invenção Ex F5
Al (g)	100,3	100,2	100,0	100,2	100,3	100,3
PA I (g)	1					
LBP (g)		0,34	0,6	0,15	0,34	
BP-2 (g)						1,56
H9 (g)		0,345	0,336	0,189	0,187	0,326
PA II (mol/100g composição)		0,0018	0,0031	0,0008	0,0018	0,0016
SiH (mol/100g composição)		0,0009	0,0008	0,0005	0,0005	0,0008
razão mol PA II/SiH		2,1	3,7	1,7	3,8	1,9
Caracterização do revestimento						
"smear"	A-B	A-B	B	A-B	A-B	A
"rub-off"	10	10	10	10	10	10

Composição	Comp.PA tipo I	Invenção Ex F1	Invenção Ex F2	Invenção Ex F3	Invenção Ex F4	Invenção Ex F5
desidratação	10	10	10	10	10	10
Extraíveis (100 cm ²) dosagem	0,96	1,95	1,7	2,56	2,5	4,45
Extraíveis em linha (100 cm ²) %	1,5	3	2,5	3,9	4	6,8
Caracterização do artigo multicamada TESA 7475						
Subadesão 1d@70°C	0,64	0,67	0,69	0,8	0,7	0,59
Subadesão 1d@70°C (%)	81	85	87	101	88	75
Subadesão 7d@70°C	0,63	0,61	0,57	0,63	0,65	0,6
Subadesão 7d@70°C (%)	84	81	75	83	86	79
			"Release" TESA			
1d@23°C	9,45	9,95	10,26	10,62	10,32	8,24
1d@70°C	22,75	12,04	13,59	12,16	12,06	9,81
7d@70°C	30,41	19,5	18,15	13,33	13,83	10,33

[00203] Os resultados são satisfatórios para o conjunto das composições testadas.

[00204] O ensaio Ex F3 com baixas concentrações de fotoiniciador (0,0008 mol/100 g de composição) e de coiniciador (0,005 mol/100 g de composição) permite obter resultados satisfatórios.

Exemplo 10:

[00205] Neste exemplo, foram utilizadas as benzofenonas modificadas como fotoiniciadores e, a título de coiniciador, o composto H9 (cf. tabela 2). As diferentes formulações são descritas na tabela 15 seguinte. A benzofenona Genocure LBP bem como um sistema fotoiniciador de tipo I que é o etil(1,4,6- trietilbenzoil)fenilfosfinato (PA I) também foram testados.

[00206] A impregnação tendo sido realizada na ausência de corona, foi adicionado um aditivo ligante a todas as formulações.

[00207] Condições de impregnação:

- Velocidade de linha: 50 m/min - Lâmpada UV: Hönle
a 200 W/cm

- O₂ residual sob lâmpada: < 20 ppm

[00208] O suporte de impregnação é papel glassine.

[00209] A impregnação é realizada na face exterior do suporte. O depósito pretendido está compreendido entre 0,8 e 1,0 g/m².

[00210] Na saída da máquina, os resultados dos testes realizados são apresentados na tabela 15 seguinte:

Tabela 15

Composição	Comp. PA Tipo I	Invenção Ex. G1	Invenção Ex. G2	Invenção Ex. G3
Al (g)	70	70	70	70
Ad. Ligante (g)	30	30	30	30
PA I (g)	1			
Genocure LBP (g)		0,34		
4-Benzoilfenil acrilato (g)			0,40	
Bzp-O-neo (g)				0,61
H9 (g)		0,31	0,30	0,30
mol PA II	N.A.	0,0018	0,0016	0,0016
mol SiH	N.A.	0,0078	0,0078	0,0078
razão molar PA II / SiH	N.A.	2,2	2,2	2,2
Caracterização do revestimento				
"Smear"	A	A	A	A
"Rub-off"	10	10	10	10
Desidratação	10	10	10	10
Extraíveis (100 cm²) dosagem	1,98	4,22	6,15	4,14

Extraíveis em linha (100 cm²) %	2,8	6,1	8,5	5,9
Caracterização do artigo multicamadas TESA 7475				
Subadesão 1d@70°C (ref TESA 7475)	0,68	0,60	0,57	0,58
Subadesão 1d@70°C (%)	103	91	87	88
Subadesão 6d@70°C (ref TESA 7475)	0,63	0,64	0,62	0,66
Subadesão 6d@70°C (%)	80	82	79	84
"Release" TESA 7475				
1d@23°C	9,98	9,77	8,93	8,26
1d@70°C	14,46	14,04	12,87	12,51
6d@70°C	25,07	24,41	22,02	15,30

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE SILICONE C reticulável por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm, caracterizada por compreender:

- pelo menos um fotoiniciador de radicais A escolhido do grupo constituído por benzofenona e seus derivados, tioxantona e seus derivados, antraquinona e seus derivados, ésteres de formiato de benzoíla, canforquinona, benzila, fenantrenoquinona, cumarinas e cetocumarinas, e suas misturas;

- pelo menos um coiniiciador B escolhido entre os compostos compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício; e

- pelo menos um organopolissiloxano D compreendendo pelo menos um grupo (met)acrilato;

na qual o coiniiciador B compreende pelo menos 0,05 mole de funções Si-H por 100 g de coiniiciador B;

e na qual proporção entre o número de moles de fotoiniciador de radicais A e o número de moles de funções Si-H do coiniiciador B ser superior ou igual a 0,5.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo coiniiciador B compreender pelo menos uma ligação siloxano e pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de silício.

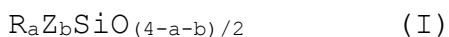
3. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo coiniiciador B ser escolhido entre os organo-hidrogenopolissiloxanos.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo coiniiciador B compreender pelo menos 0,08 moles de funções Si-H por 100 g de coiniiciador B.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fotoiniciador de radicais A ser a benzofenona.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo organopolissiloxano D compreender:

a1) pelo menos uma unidade de fórmula (I) seguinte:



fórmula na qual:

- os símbolos R, idênticos ou diferentes, representam, cada um deles, um grupo alquila em C₁ a C₁₈ linear ou ramificado, um grupo arila ou aralquila em C₆ a C₁₂, eventualmente substituído, de preferência por átomos de halogênio, ou um radical alcóxi -OR⁴ com R⁴ sendo um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbonado compreendendo de 1 a 10 átomos de carbono,

- os símbolos Z são radicais monovalentes de fórmula -y-(Y')_n na qual:

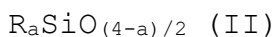
- y representa um radical polivalente alquilenos linear ou ramificado em C₁-C₁₈ eventualmente prolongado por radicais bivalentes oxialquilenos ou polioxialquilenos em C₁ a C₄ eventualmente substituído por um radical hidróxi,

- Y' representa um radical monovalente alquenilcarbonilóxi, e

- n é igual a 1, 2 ou 3, e

- a é um número inteiro igual a 0, 1 ou 2, b é um número inteiro igual a 1 ou 2 e a soma a+b= 1, 2 ou 3; e

a2) eventualmente unidades de fórmula (II) seguinte:



fórmula na qual:

- os símbolos R, idênticos ou diferentes, representam, cada um deles, um grupo alquila em C₁ a C₁₈ linear ou ramificado, um grupo arila ou aralquila em C₆ a C₁₂, eventualmente substituído, de preferência por átomos de halogênio, e

- a é um número inteiro igual a 0, 1, 2 ou 3.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pela concentração em funções Si-H ser inferior ou igual a 0,01 mole por 100 g de composição C, e de preferência está compreendida entre 0,0002 e 0,01 mole por 100 g de composição.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pela concentração em fotoiniciador de radicais A estar compreendida entre 0,0003 e 0,015 mole por 100 g de composição.

9. UTILIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pela preparação de filmes de silicone com propriedades antiaderentes.

10. ELASTÔMERO DE SILICONE, caracterizado por ser obtido por reticulação de uma composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

11. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE FILMES DE SILICONE COM PROPRIEDADES ANTIADERENTES, caracterizado por compreender uma etapa de reticulação de uma composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela etapa de reticulação ser efetuada sob ar ou sob uma atmosfera inerte.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 12,

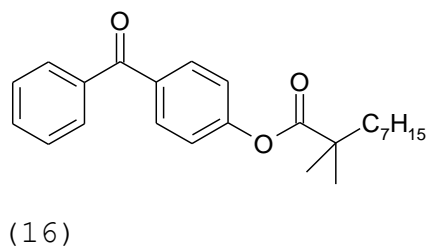
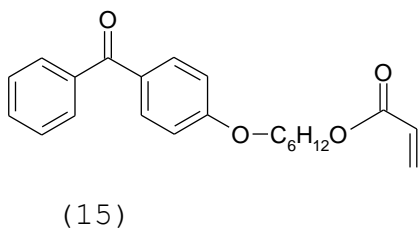
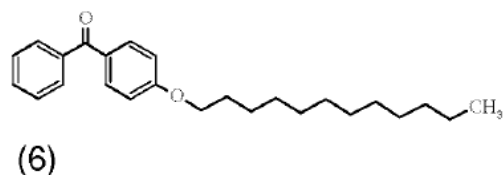
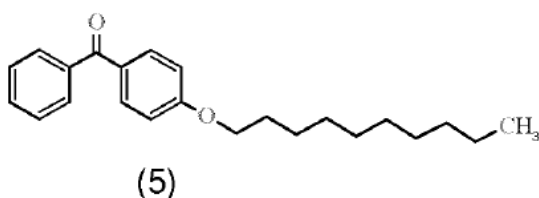
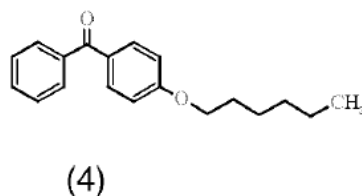
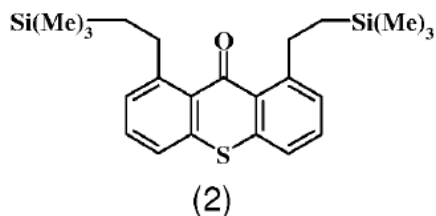
caracterizado pela etapa de reticulação ser efetuada por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm.

14. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO EM UM SUBSTRATO, caracterizado por compreender as etapas seguintes:

- aplicação de uma composição C, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em um substrato, e
- reticulação da referida composição por exposição a uma radiação de comprimento de onda compreendido entre 200 nm e 450 nm.

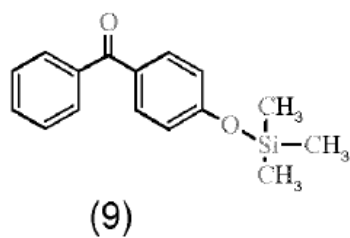
15. SUBSTRATO REVESTIDO, caracterizado por ser obtido segundo o método, conforme definido na reivindicação 14.

16. COMPOSTOS, (2), (4), (5), (6), (15) e (16), caracterizados pelas fórmulas seguintes:



17. UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS, conforme definido na

reivindicação 16, ou do composto (9),



caracterizado por ser como fotoiniciadores de radicais.