

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763355 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763355

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.11.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.11.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.07.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.01.1976 DE 2601159

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Wacker Chemie GmbH, Prinzregentenstr. 22, 8000 München 22, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hockemeyer, Friedrich, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarekatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi

Förfarande för framställning av fastkillbande ämnen fränstötande överdrag

Wacker-Chemie GmbH
Prinzregentenstr. 22
8000 München 22
Saksa-BRD

Menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi. - Förfarande för framställning av fastklibbande ämnen frånstötande överdrag.

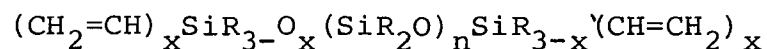
Keksinnön tavoitteena on parantaa menetelmää, jolla valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä levittämällä vesiemulsiosta (1) pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältäviä diorganopolysiloksaaneja, (2) vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja ja (3) katalyyttejä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmään, pinnoille, jotka on tarkoitettu tehdä takertuvia aineita hylkiviksi, ja tunnetulla tavalla verkostamalla organopolysiloksaanit (1). Tämä parannus muodostuu erityisesti siitä, että keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt vesiemulsiot, jotka sisältävät kolme edellä mainittua ainesosaa, ovat pysyvämpiä kuin emulsiot, jotka sisältävät kolme edellä mainittua ainesosaa ja joita käytetään tunnetuissa menetelmissä, jotka voidaan määritellä edellä kuvatulla tavalla. Tämä parannus saadaan aikaan siten, että katalyytit (3), jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmään, sekoitetaan diorganopolysiloksaanien (1) kanssa ennen sekoittamista veden kanssa.

Takertuvia aineita hylkiväksi tekeviä pintoja voidaan tunnetusti valmistaa levittämällä (1) pääteasemassa sijaitseviin Si-sidottuja vi-

nyyliryhmiä sisältäviä diorganopolysiloksaaneja, (2) vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja, ja (3) platinayhdisteitä, so. katalyyttejä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmään, vesiemulsiosta pinnoille, jotka on tarkoitettu tehdä takertuvia aineita hylkiviksi, ja verkostamalla organopolysiloksaanit (1). (Vrt. DOS-julkaisu 24 55 483, julkistettu 28.4.75, hakija: General Electric Co.). Tässä tunnetussa menetelmässä lisätään diorganopolysiloksaani, jossa on vinylideeniryhmiä, ja platinakatalyytti, hitaasti emulgointiainetta sisältävään veteen ja vasta sitten ainesosien seos muunnetaan kolloidaalimuotoon, kunnes vinylideeniryhmiä sisältävä polysiloksaani ja katalyytti ovat perusteellisesti dispergoituneet vesifaasiin. DAS-julkaisun 12 46 251, julkaisupäivä: 3.8.67, hakija: Dow Corning Corp., Si-sidottu vetylohkaistaan nopeasti pois platinayhdisteiden läsnäollessa. Siten ei pidä paikkaansa DOS-julkaisussa 24 55 483 esitetty tieto, että emulgoiminen veteen näyttää estävän kaikki reaktiot, kunnes vesi on poistunut. Vastaavasti DOS-julkaisun 24 55 483 mukaisesti myös suositellaan seoksen tekemistä kahdeksi erilliseksi emulsioksi, jotka yhdistetään vesipitoiseksi päällystysemulsioksi vasta vähän ennen levittämistä pinnoille, jotka tehdään takertuvia aineita hylkiviksi. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyistä vesiemulsioista, jotka sisältävät sekä (1) pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältäviä diorganopolysiloksaaneja, (2) vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja sekä (3) katalyyttejä, kuten platinayhdisteitä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmään, ei sitä vastoin lohkea mitään huomattavia määriä vetyä myöskään vähintään 24 tunnin aikana, ja näistä vesiemulsioista saadaan myös vielä 24 tunnin kuluttua ja pidemminkin ajan jälkeen niiden valmistamisesta päällysteitä, jotka hylkivät samalla tavoin tai käytännöllisesti katsoen samalla tavoin takertuvia aineita kuin juuri valmistetuista emulsioista tehdyt päällysteet. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyillä vesiemulsioilla on myös erittäin pitkä käyttöaika. Tästä huolimatta on keksinnön mukaisesti käytetyistä vesiemulsioista tehdyillä tuotteilla käytännössä käytetyissä verkostamislämpötiloissa erittäin suuri verkostumisnopeus. Näin voidaan käyttää erittäin hyvin hyödyksi jatkuvatoimisia päällystyslaitteita päällysteen kulkeutumatta, so. ilman, että tapahtuu takertuvia aineita hylkivien päällysteiden siirtymistä.

Keksinnön kohteena on menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi, jossa menetelmässä levitetään vesiemulsiosta (1) pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältäviä diorganopolysiloksaaneja, (2) vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja ja (3) katalyyttejä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, pinnoille, jotka on tarkoitus tehdä takertuvia aineita hylkiviksi, ja tunnetulla tavalla verkostetaan organopolysiloksaanit (1), tunnettu siitä, että katalyytti (3), joka suorittaa Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, sekoitetaan diorganopolysiloksaanin (1) kanssa ennen sekoittamista veden kanssa.

Diorganopolysiloksaaneina (1), joissa on pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sitoutuneita vinyyliryhmiä, voidaan keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttää samoja diorganopolysiloksaaneja, joissa on pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sitoutuneita vinyyliryhmiä, kuin tähänastisissa menetelmissä, joissa valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä levittämällä vesiemulsiosta (1) pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältäviä diorganopolysiloksaaneja, (2) vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja, ja (3) katalyyttejä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, pinnoille, jotka on tarkoitus tehdä takertuvia aineita hylkiviksi, ja tunnetulla tavalla sen jälkeen verkostamalla organopolysiloksaanit (1). Nämä organopolysiloksaanit ovat erityisesti yhdisteitä, jotka voidaan esittää yleiskaavalla



Tässä kaavassa R tarkoittaa samanlaisia tai erilaisia, yhdenarvoisia, mahdollisesti substituoituja hiilivetyryhmiä, x on 1, 2 tai 3, parhaiten 1, ja n on sellainen luku, että diorganopolysiloksaanin (1) viskositeetti on 100 - 750.000 cP 25°C:ssa.

Edellä annetun kaavan mukaisessa organopolysiloksaaniketjussa, jota ei tavallisesti esitetä tämän laatuksilla kaavoilla, voi olla myös muita siloksaaniyksiköitä diorganosiloksaaniyksiköiden, so. kaavan SiR_2O mukaisten yksiköiden lisäksi. Esimerkkejä tällaisista muista, enimmäkseen kuitenkin vain epäpuhtauksina esiintyvistä siloksaaniyksiköistä ovat yhdisteet, joiden kaavat ovat $\text{RSiO}_{3/2}$,

$R^3SiO_{1/2}$ ja $SiO_{4/2}$, jolloin R kulloinkin tarkoittaa samaa kuin edellä. Tällaisten muiden siloksaaniyksiköiden määrä on kuitenkin parhaiten korkeintaan 10 mooliprosenttia, erityisesti korkeintaan 1 mooliprosentti.

SiC-sidotuista orgaanisista ryhmistä diorganopolysiloksaaneissa (1) sekä myös hiilivetyryhmistä R edellä annetuissa kaavoissa ovat esimerkkejä alkyyli-ryhmät, kuten metyyli-, etyyli-, n-propyyli- ja isopropyyli-ryhmä sekä oktadekyyli-ryhmä; sykloalifaattiset hiilivetyryhmät, kuten sykloheksyyli- ja sykloheptyyli-ryhmä; aryyli-ryhmät, kuten fenyyli-ryhmä; alkaryyli-ryhmät, kuten tolyyli-ryhmä; ja aralkyyli-ryhmät, kuten bentsyyli- ja fenyylietyyli-ryhmä. Substituoiduista hiilivetyryhmistä mainittakoon esimerkkeinä halogenoidut hiilivetyryhmät, kuten 3,3,3-trifluoripropyyli-ryhmän ja o-, p- ja m-kloorifenyyli-ryhmät; ja syanialkyyli-ryhmät, kuten syanietyyli-ryhmä. Hiilivetyryhmät R voivat olla myös vinyyli-ryhmiä tai muita alkenyyli-ryhmiä, kuten allyyli-ryhmä tai dekenyyli-ryhmä. Jotta saataisiin mahdollisimman taipuisia päällysteitä, ei-pääteasemassa sijaitseviin Si-atomeihin sidotut, mahdollisesti substituoidut hiilivetyryhmät diorganopolysiloksaaneissa (1) eivät kuitenkaan parhaiten sisällä alifaattisia monikertasidoksia, erityisesti vinyyli-ryhmiä. Helpomman saatavuutensa vuoksi ryhmien R määrästä on parhaiten vähintään 50 % metyyli-ryhmiä.

Diorganopolysiloksaaneista (1) puhuttaessa kysymys voi olla samantaisista sekapolymeereistä tai erilaisten sekapolymeerien, joilla on samanlainen polymeroitumisaste, seoksista tai samanlaisten tai erilaisten sekapolymeerien, joilla on erilainen polymeroitumisaste, seoksista. Kun diorganopolysiloksaanit (1) sisältävät erilaisia diorganosiloksaaniyksiköitä, niin nämä erilaiset yksiköt voivat olla jakaantuneet tilastollisesti (random) tai ne voivat olla segmenttisekapolymeraatteina.

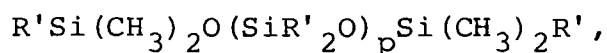
Jos halutaan saada erityisen suuri takertuvia aineita hylkivä vaikutus ja tähän liittyneenä diorganopolysiloksaaneja (1) tulisi olla erityisen helposti saatavissa, esimerkiksi valmistettaessa pakkauksia elintarvikkeita varten, ovat suositellusti kaikki orgaaniset ryhmät, jotka sijaitsevat diorganopolysiloksaaneissa (1) pääteasemassa sijaitsevien vinyyli-ryhmien ulkopuolella, metyyli-ryhmiä. Jos sen sijaan halutaan saada aikaan vähäinen takertuvia aineita hylkivä vaikutus,

esimerkiksi valmistettaessa itseliimautuvien etikettien alustoja, niin tämä saavutetaan parhaiten siten, että diorganopolysiloksaanien (1) ei-pääteasemassa sijaitsevista yksiköistä on 3 - 30 mooliprosenttia, parhaiten 5 - 20 mooliprosenttia difenyyilisiloksaaniyksiköitä, kun taas diorganopolysiloksaanien (1) muista ei-pääteasemassa sijaitsevista yksiköistä on vähintään 50 % hiilivetyryhmien lukumäärästä metyyli-ryhmiä. Mitä suurempi on difenyyilisiloksaaniyksiköiden osuus, sitä vähäisempi on takertuviin aineisiin kohdistuva hyljintä.

Koska diorganopolysiloksaanit (1) ovat erityisen helposti emulgoitavissa, diorganopolysiloksaaneista (1) suositeltuja ovat sellaiset, joiden viskositeetti on korkeintaan 10.000 cP 25°C:ssa, erityisesti 500 - 6.000 cP 25°C:ssa.

Organopolysiloksaaneina (2), jotka sisältävät vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti, voidaan keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttää myös niitä samoja, vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja, kuin kaikissa tähän mennessä tunnetuissa menetelmissä, joissa valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältävistä diorganopolysiloksaaneista, vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, ja katalyyteistä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin.

Vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävissä organopolysiloksaaneissa (2) ovat piivalenssit, jotka eivät ole tyydytetyt vety- ja siloksaanihappiatomeilla, tyydytetyt parhaiten metyyli-, etyyli- ja/tai fenyyli-ryhmillä. Nämä organopolysiloksaanit (2) ovat parhaiten yhdisteitä, joiden yleiskaava on



jolloin R' tarkoittaa vetyä tai metyyli-, etyyli- ja/tai fenyyli-ryhmää edellyttäen, että yhteen Si-atomiin on sitoutunut vain yksi vetyatomi, jokaisessa SiR'₂O-yksikössä on 0,2 - 0,5 vetyatomia, ja p on kokonaisluku 10 - 500.

Si-sidottujen vetyatomien määrä on parhaiten 0,2 - 1,6 painoprosenttia, erityisesti 0,3 - 0,5 painoprosenttia, laskettuna organopolysiloksaanien (2) painosta.

Luvun p arvo on parhaiten 20 - 100.

Samoin on suositeltavaa, että organopolysiloksaanin (2) viskositeetti on 30 - 70 cP 25°C:ssa.

Esimerkkejä edellä annetun kaavan mukaisista organopolysiloksaaneista (2) ovat erityisesti dimetyyllivetysiloksaani-, metyyllivetysiloksaani-, dimetyyllisiloksaani- ja trimetyyllisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, trimetyyllisiloksaani-, dimetyyllivetysiloksaani- ja metyyllivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, trimetyyllisiloksaani-, dimetyyllisiloksaani- ja metyyllivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, metyyllivetysiloksaani- ja trimetyyllisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, metyyllivetysiloksaani-, difenyyllisiloksaani- ja trimetyyllisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, metyyllivetysiloksaani-, dimetyyllivetysiloksaani- ja difenyyllisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, metyyllivetysiloksaani-, fenyylimetyyllisiloksaani-, trimetyyllisiloksaani- ja/tai dimetyyllivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit, metyyllivetysiloksaani-, dimetyyllisiloksaani-, difenyyllisiloksaani- ja trimetyyllisiloksaani- ja/tai dimetyyllivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraattit ja sekapolymeraattit dimetyyllivetysiloksaanista, trimetyyllisiloksaanista; fenyylivetysiloksaani-, dimetyyllisiloksaani- ja/tai fenyylimetyyllisiloksaaniyksiköistä.

Organopolysiloksaaneissa (2) ovat kuitenkin parhaiten kaikki pii-valenssit, jotka eivät ole tyydytetyt vety- ja siloksaanihappoatomilla, tyydytetyt metyylliryhmillä. Tämä tarkoittaa sitä, että edellä annetussa organopolysiloksaanin kaavassa R' tarkoittaa parhaiten metyylliryhmää, kun R' ei ole vety.

Organopolysiloksaanien (2), myös suositellun laatuisten, valmistusmenetelmät sekä diorganopolysiloksaanien (1) valmistusmenetelmät ovat yleisesti tunnettuja.

Organopolysiloksaania (2) käytetään parhaiten 1 g ekvivalentti Si-sidottua vetyä jokaista 0,3 - 0,8 grammamoölia kohti Si-sidottuja fenyyliryhmiä diorganopolysiloksaaneissa (1).

Organopolysiloksaanit (2) emulgoidaan veteen ennen niiden sekoittamista tuotteen kanssa, joka on saatu sekoittamalla katalyytti (3) diorganopolysiloksaanin (1) kanssa. Tällöin voidaan käyttää kaikkia

organopolysiloksaanien veteen sekoittamisessa tunnettuja työtapoja ja dispergointiaineita. Tällaisista dispergointiaineista ovat esimerkiksi suojakolloidit, kuten polyvinyylialkoholi, jonka hydrolysoitumisaste on 85 - 99 mooliprosenttia, ja/tai emulgointiaineet, kuten 8 - 18-hiiliatomisten alkoholien polyglykolieetterit tai alkyylifenolien polyglykolieetterit. Organopolysiloksaania (2) emulgoitaessa käytetään dispergointiainetta parhaiten 3 - 20 painoprosenttia, erityisesti 6 - 9 painoprosenttia laskettuna organopolysiloksaanin (2) kulloinkin käytetystä määrästä. Organopolysiloksaanin (2) vesiemulsio sisältää ennen sen sekoittamista tuotteen kanssa, joka on saatu sekoittamalla katalyytti (3) diorganopolysiloksaanin (1) kanssa, parhaiten 20 - 50 painoprosenttia, erityisesti 25 - 40 painoprosenttia organopolysiloksaania (2) laskettuna kokonaispainosta.

Katalyytteinä (3), jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliiryhmiin, voidaan keksinnön mukaisen menetelmän puitteissa myös käyttää niitä samoja katalyyttejä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliiryhmiin kuin kaissa tähän mennessä tunnetuissa menetelmissä, joissa valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliiryhmiä sisältävistä diorganopolysiloksaaneista, vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista ja katalyyteistä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliiryhmiin. Tämän laatuksia katalyyttejä ovat erityisesti hienojakoinen platina, hienojakoinen lutetium, hienojakoinen rodium, hienojakoinen palladium, hienojakoinen iridium ja näiden alkuaineiden yhdisteet tai kompleksit, erityisesti platinahalogenidit, kuten PtCl_4 , platina(IV)-kloorihappo ja $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, platina-olefiini-kompleksit, platina-alkoholi- tai alkoholaatti-kompleksit, platina-eetteri-kompleksit, platina-aldehydi-kompleksit, platina-ketoni-kompleksit, ja platina-vinyyliisiloksaani-kompleksit; edelleen rauta-, nikkeli- ja kobolttikarbonyyli. Parhaina pidetään platinan yhdisteitä orgaanisten tai piiorgaanisten ryhmien tai orgaanisten tai piiorgaanisten ligandien kanssa tai platinayhdisteitä, joista piiorganopolysiloksaanin (1) kanssa sekoitettaessa saadaan reaktiotuotteita tällaisen diorganopolysiloksaanin kanssa. Esimerkkejä tällaisista suositelluista katalyyteistä ovat platina-asetyyliasetonaatti platinahalogenidi, platina-ketoni-kompleksit, erityisesti platina(IV)-kloorihapon ja ketonien, kuten sykloheksanonin, metyylietyyliketonin, asetonin, metyyli-n-propyyliketonin, metyyli-iso-butyylketonin,

metyyli-n-amyylketonin, di-isobutyylketonin, asetofenonin ja mesityylioksidin reaktiotuotteet. Tämän laatuisten platina-ketoni-kompleksien valmistaminen on tunnettua (vrt. esimerkiksi USA-patentti 3 814 731, S. Nitzsche et al., Wacker-Chemie GmbH, patentti myönnetty 4.6.74). Suositeltuihin katalyytteihin, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, kuuluvat myös platina-vinyylisiloksaani-kompleksit, kuten platina-divinyylitetrametyylidisiloksaani-kompleksit, jotka sisältävät tai eivät sisällä osoitettavaa halogeenia.

Jos katalyytteinä (3), jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, käytetään hienojakoista platinaa, platinayhdisteitä ja/tai platinakomplekseja, niin näitä katalyyttejä käytetään tarkoituksenmukaisesti 0,001 - 0,02 painoprosenttia, parhaiten 0,004 - 0,01 painoprosenttia laskettuna platinan ja diorganopolysiloksaanin (1) painosta.

Keksinnön mukaisen menetelmän määritelmä "katalyytti (3), joka suorittaa Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, sekoitetaan diorganopolysiloksaanin (1) kanssa ennen sekoittamista veden kanssa" tarkoittaa selityksessä ja patenttivaatimuksissa sitä, että kulloinkin käytetyn katalyytin (3) koko määrä sekoitetaan vähintään puolen määrän kanssa kulloinkin käytetystä diorganopolysiloksaanista (1) ennen sekoittamista veden kanssa.

Katalyytin (3), joka suorittaa Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, sekoittaminen diorganopolysiloksaanin (1) kanssa ennen sekoittamista veden kanssa voi tapahtua mielivaltaisen sekoituslaitteen avulla, joka mahdollistaa kulloinkin käytetyn katalyytin (3) tasaisen sekoittumisen diorganopolysiloksaanin (1) kanssa. Yksinkertaiset sekoitus- tai ravistelulaitteet tai laitteet, jotka pitävät pitkään, diorganopolysiloksaania (1) ja katalyyttiä (3) sisältävää säiliötä.

Sen jälkeen, kun katalyytti (3), joka suorittaa Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, on sekoitettu diorganopolysiloksaanin (1) kanssa, näin saatu tuote emulgoidaan veteen. Tällöin voidaan käyttää kaikkia organopolysiloksaanien veteen sekoittamisessa tunnettuja työtapoja ja dispergointiaineita. Esimerkkejä tällaisista dispergointiaineista ovat suojakolloidit, kuten polyvinyylialkoholi, jonka

hydrolysoitumisaste on 85 - 99 mooliprosenttia, ja/tai emulgointiaineet, kuten 8-18-hiiliatomisten alkoholien polyglykolieetteri tai alkyylifenolien polyglykolieetteri. Kun tuotetta, joka on saatu sekoittamalla katalyytti (3) diorganopolysiloksaanin (1) kanssa, emulgoidaan veteen, dispergointiainetta käytetään 3 - 20 painoprosenttia, erityisesti 6 - 9 painoprosenttia laskettuna kulloinkin käytetystä diorganopolysiloksaanin (1) painosta. Emulgoitaessa tuote, joka on saatu sekoittamalla katalyytti (3) diorganopolysiloksaanin (1) kanssa, veteen valmistetaan emulsio, joka sisältää parhaiten 20 - 75 painoprosenttia, erityisesti 40 - 60 painoprosenttia diorganopolysiloksaania (1) laskettuna emulsion kokonaispainosta. Nämä emulsiot voidaan, ennenkuin ne sekoitetaan organopolysiloksaanin (2), joka sisältää vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti, vesiemulsion kanssa, laimentaa vedellä niin, että ne sisältävät diorganopolysiloksaania (1) 0,1 - 20 painoprosenttia, parhaiten 4 - 15 painoprosenttia laskettuna emulsion kokonaispainosta.

Diorganopolysiloksaaneja (1) sisältävät laimentamattomat emulsiot kestävät varastoimista huoneen lämpötilassa useita kuukausia, ja niitä voidaan pumpata ilman, että havaitaan seoksen purkautumista, kuten emulsion rikkoutumista, ja ilman että sen verkostettavuus pienenee.

Tähän mennessä mainittujen ainesosien lisäksi voivat keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt emulsiot sisältää myös muita ainesosia, jotka ovat tavanomaisia aineissa, joita käytetään takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistuksessa. Näistä toisista ainesosista ovat esimerkkejä vaahdonestoaineet, jäätyminen- ja korroosionestoaineet, sakeuttimet, kuten karboksimeetyyliselluloosa, polyvinyyli-alkoholi-, alginaatti- ja tärkkelysmäärät, jotka ovat suurempia kuin tarvitaan organopolysiloksaanin emulgoimiseen, aineet, jotka hidastavat tai estävät Si-sidotun vedyn liittymisen vinyyli-ryhmiin huoneen lämpötilassa, kuten dialkyyliformamidi, ja aineet, joilla pH-arvo säädetään 5 - 7, kuten natriumasetaatti.

Vesiemulsion, joka sisältää tuotetta, joka on saatu sekoittamalla katalyytti (3) diorganopolysiloksaanin (1) kanssa, organopolysiloksaania (2) ja dispergointiainetta sekä mahdollisesti muita ainesosia, levittäminen pinnoille, jotka tehdään takertuvia aineita hylkiviksi, voi tapahtua mielivaltaisella, nestemäisistä aineista olevien pääl-

lysteiden valmistamiseen sopivilla ja monesti levitetyillä tavoilla, esimerkiksi upottamalla, sivelemällä, kaatamalla, suihkuttamalla, valssaamalla, painamalla, terä- tai raakeli-päällystämällä, mukaanlukien päällystäminen Meyer-sauvalla (Meyer-Rod) tai ilmaharjan avulla

Takertuvia aineita hylkiväksi tehtävät pinnat, jotka käsitellään keksinnön mukaisesti, voivat olla mielivaltaisten, tavallisesti kiinteiden aineiden pintoja. Esimerkkejä tämän laatuista pinnoista ovat pinnat paperista, pahvista, mukaanlukien asbestista, puusta, korkista, muovikalvoista, luonnonkuiduista tai synteettisistä kuituista tehdyt kankaat, keraamiset esineet, lasi ja metallit. Paperina voidaan käyttää huonompia paperilaatuja, kuten imukykyisiä papereita, mukaanlukien käsittelemätöntä voimapaperia, so. voimapaperia, jota ei ole esikäsitelty kemikaaleilla ja/tai polymeerisillä luonnonaineilla ja jonka paino on $60 - 150 \text{ g/m}^2$, liimaamattomia papereita, papereita, joiden jauhatustaste on alhainen, puupitoisia papereita, satinoimattomia tai kalanteroimattomia papereita, päällystämättömiä papereita, paperijätteistä valmistettuja papereita, so. nk. jättepaperia. Huonompilaatuisten papereiden yhteydessä on erityisen suositeltavaa käyttää mukana yhtä tai useampaa edellä mainittua sakeutinta, jotta organopolysiloksaanin tarve voitaisiin pitää mahdollisimman alhaisena. Keksinnön mukaisesti käsiteltävä paperi voi luonnollisesti olla myös korkealaatuista paperilaatua, kuten imukyvyltään alhaisia papereita, liimattuja papereita, papereita, joiden jauhatustaste on korkea, puuttomia papereita, kalanteroituja tai satinoituja papereita, pergamentoituja papereita tai esipäällystettyjä papereita. Myös pahvit voivat olla korkea- tai huonolaatuista.

Tunnetulla tavalla tapahtuva diorganopolysiloksaanin (1) verkostaminen voidaan suorittaa samalla tavoin kuin tähän mennessä tunnetuissa menetelmissä, joissa valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältävistä diorganopolysiloksaaneista, vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista ja katalyyteistä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin. Tämä verkostaminen tapahtuu lämmittämällä vähintään 80°C :een, esimerkiksi uunissa tai kuumennuskanavassa tai kuumennetun valssin tai kuumennettujen levyjen päällä, jolloin samanaikaisesti verkostumisen kanssa tai jo ennen verkostumista vesi höyrystyy. Jotta välttyttäisiin takertuvia aineita hylkiväksi tehtävien alustojen ja/tai takertuvia aineita hylkiväksi tehtävien päällysteiden

vahingoittumiselta, lämmitettäessä vältetään lämpötiloja yli 250°C . Erityisen edullista on lämmittää $100 - 160^{\circ}\text{C}$:een. Täydelliseen verkostumiseen riittää useimmiten $5 - 180$ sekuntia. 120°C :ssa riittää täydelliseen verkostumiseen $8 - 12$ sekuntia. 150°C :ssa täydelliseen verkostumiseen riittää $5 - 10$ sekuntia.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi erotus-, vuoraus- ja välipapereiden valmistamiseen, mukaanlukien välipaperit, joita käytetään valu- tai koristefolioiden tai vaahtomuovien valmistuksessa. Keksinnön mukainen menetelmä sopii edelleen esimerkiksi erotus-, verhous- ja välipahvien, -folioiden ja -kankaiden valmistukseen, niillä voidaan varustaa itseliimautuvien nauhojen ja itseliimautuvien kalvojen takasivut tai itseliimautuvien etikettien kirjoitetut sivut. Niitä voidaan käyttää myös pakkausmateriaaleissa, kuten paperissa, pahvilaatikoissa, metallifolioissa ja kuiduissa ja pahvista, muovista, puusta tai raudasta valmistetuissa astioissa, joissa on tarkoitus säilyttää ja/tai kuljettaa takertuvia aineita, kuten liimoja, takertuvia elintarvikkeita, esimerkiksi kakkuja, hunajaa, makeisia ja lihaa, bitumia, asfalttia, rasvattuja metalliosia ja raakakumia. Niitä voidaan käyttää myös tartuntakerrosten siirtämiseen tarkoitetuissa alustoissa nk. "siirtomenetelmissä".

Seuraavissa esimerkeissä on kaikki osat ja prosenttimäärät laskettu painosta ellei toisin ole ilmoitettu.

Seuraavissa esimerkeissä käytetty platina-ketoni-kompleksinen liuos valmistettiin seuraavasti:

1 g platina(IV)-kloorihappoa lisätään 200 g :aan sykloheksanonia, joka on lämmitetty 80 -asteiseksi. Näin saatua liuosta lämmitetään sen jälkeen 45 minuuttia 80°C :ssa ja kuivataan lopuksi vedettömällä natriumsulfaatilla.

Seuraavissa esimerkeissä käytetyissä sekapolymeraateissa ovat kaikki yksiköt, jotka voivat jakaantua tilastollisesti, jakaantuneet tällä tavoin.

Esimerkki 1

a) Lasikorkilla suljettavaan lasipulloon lisätään 900 g dimetyyli-polysiloksaania, joka sisältää pääteasemassa sijaitsevana yksiköinä vinyylidimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 1125 cP 25°C:ssa, ja 43,2 g platina-ketoni-kompleksin liuosta, jonka valmistus on edellä kuvattu ja joka vastaa 100 ppm (miljoonasosaa) platinaa laskettuna mainitun diorganopolysiloksaanin painosta. Suljettuja pulloja pyöritetään päittäin 12 tuntia 30 kertaa minuutissa. Tämän jälkeen valmistetaan kolloidimyllyssä emulsio, joka sisältää painostaan 35 % diorganopolysiloksaania, käyttämällä pullon sisältöä, 8,5 %, laskettuna diorganopolysiloksaanin painosta, eetteröityä polyglykolia, joka on valmistettu saattamalla isotridekanoli reagoimaan noin 10 moolin kanssa etyleenioksidia, ja vettä.

b) Kolloidimyllyssä valmistetaan toinen emulsio, joka sisältää painostaan 35 % organopolysiloksaania, joka sisältää Si-sidottua vetyä, käyttämällä sekapolymeraattia, jossa on 4 mooliprosenttia dimetyyli-siloksaani-, 24 mooliprosenttia metyyllivetysiloksaani- ja 72 mooliprosenttia dimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 50 cP 25°C:ssa ja joka sisältää 0,36 % Si-sidottua vetyä, 8,5 %, laskettuna organopolysiloksaanin, joka sisältää Si-sidottua vetyä, painosta, eetteröityä, kohdassa a) kuvatussa laatuista polyglykolia ja vettä.

c) 28,5 osaa emulsiota, jonka valmistus on esitetty kohdassa a), laimennetaan 70 osalla vettä, josta kaikki suolat on poistettu, ja sen kanssa sekoitetaan 1 osa emulsiota, jonka valmistus on esitetty kohdassa b). Näin saatu seos levitetään sen jälkeen raakelin avulla seuraavassa taulukossa 1 annettuina aikoina satinoidulle paperille, jonka paino on 67 g/m². Raakelina käytetään ruostumattomasta teräksestä valmistettua sauvaa, jonka ympäri on kierretty 0,2 mm paksuista ruostumatonta teräslankaa. Diorganopolysiloksaanin verkostamiseksi ripustetaan päällystetty paperi 5 - 10 sekunniksi metallilevyn päälle 150-asteiseen kiertoilmauniin. Välittömästi diorganopolysiloksaanin verkostamisen jälkeen tutkitaan papereiden päällystyksistä, kuinka hyvin ne hylkivät takertuvia aineita:

Paperin päälle asetetaan kaksi kaistaa itseliimautuvaa (pressure sensitive) liimanauhaa ("Tesafilm rot", n:o 154, Beiersdorf AG, Hamburg, Saksa-BRD; sana tai merkki "Tesa" on rekisteröity tavaramerkki), jonka leveys on 3 cm ja liimautumisvoima noin 150 p/cm päällystämättömällä paperilla, ja niitä painetaan kumitelalla 15 kp/cm² voimalla. Lämmitetään 20 tuntia 70°C:ssa kuormituksen ollessa 20 p/cm², jäädytetään 20°C:een ja molemmat liimanauhakaistat vedetään irti 180° kulmassa nopeudella 30 cm/min. Mitataan voima, joka tarvitaan tähän irtivetämiseen. Seuraavassa taulukossa on merkitty "erotusvoimana" tämän voiman keskiarvo molemmista kaistoista. Jäännöslimausvoimalla tarkoitetaan sitä kaistan liimausvoimaa, joka saatiin ennen tämän kaista painamista päällystetyn paperin päälle ja jonka perusarvoksi on asetettu 100 %.

Taulukko 1

Emulsioseoksen valmistamisen ja paperille levittämisen väliainen aika tuntia	Erotusvoima p/cm	Jäännöslimausvoima %
0	1	87
1	1	71
4	0,7	75
6	0,7	75

Esimerkki 2

a) Lasikorkilla suljettavaan lasiastiaan lisätään dimetyylipolysiloksaanin, joka sisältää vinyylidimetyylisiloksaaniyksiköitä, pääteasemassa sijaitsevana yksiköinä ja jonka viskositeetti on 1750 cP 25°C:ssa, so. 900 g tätä diorganopolysiloksaania ja 21,6 g platina-ketoni-kompleksin liuosta, jonka valmistus on edellä kuvattu ja joka vastaa 50 ppm platinaa laskettuna mainitun diorganopolysiloksaanin painosta. Suljettuja pulloja pyöritetään päittäin 30 kertaa minuutissa. Tämän jälkeen valmistetaan kolloidimyllyssä emulsio, joka sisältään painostaan 35 % diorganopolysiloksaania, käyttämällä pullon sisältö, 8,5 %, laskettuna diorganopolysiloksaanin painosta, eetteröityä, esimerkissä 1 kohdassa a) kuvatus laatuista polyglykolia ja vettä. 1995 osaa näin saatua emulsiota laimennetaan 4935 osalla

vettä, josta suolat on kokonaan poistettu.

b) Laimennetun emulsion, joka sisältää painostaan laskettuna 8,25 % diorganopolysiloksaania, kanssa sekoitetaan 700 osaa polyvinyyli-alkoholin, jonka saippuoitumisaste on 140 ja 4-prosenttisen vesi-liuoksen viskositeetti 20°C:ssa on 25 ± 4 cP, 10-prosenttista vesi-liuosta ja 70 osaa organopolysiloksaanin, joka sisältää Si-sidottua vetyä, vesiemulsiota, jonka valmistus on esitetty esimerkissä 1 kohdassa b).

Näin saatu seos levitetään raakelin avulla vedenkestävän voimapaperin päälle jatkuvatoimisessa laitoksessa. Tällöin raakelina käytetään ruostumattomasta teräksestä valmistettua sauvaa, jonka ympärille on kierretty 0,2 mm paksuista ruostumatonta teräslankaa. Diorganopolysiloksaanin verkostaminen suoritetaan johtamalla päällystetty voimapaperi 25 sekunnin viipymällä kuivauskanavan läpi, jonka ilman lämpötila on 120 - 130°C.

Päällystetystä paperista otetulla näytteellä tutkitaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, kuinka hyvin päällyste hylkii takertuvia aineita:

Keskimääräinen erotusvoima on 15 p/cm neljällä mittaussarjalla, joissa tehtiin kussakin viisi yksittäismittausta. Liimanauhan jäännöслиimausvoima on 87 % kahdella mittaussarjalla, joissa kummassakin on kymmenen yksittäismittausta.

Esimerkki 3

5930 osaa laimennettua vesiemulsiota, jonka valmistus on esitetty esimerkissä 2 kohdassa a), sekoitetaan 70 osan kanssa organopolysiloksaanin, joka sisältää Si-sidottua vetyä, vesiemulsiota, jonka valmistus on esitetty esimerkissä 1 kohdassa b). Näin saatu seos levitetään esimerkissä 1 kuvatun raakelin avulla pergamiinipaperille seuraavassa taulukossa 2 annettujen aikojen jälkeen.

Diorganopolysiloksaanin verkostamiseksi ripustetaan päällystetty paperi 10 - 20 sekunniksi metallilevyn päälle 120-asteiseen kierto-ilmauniin.

Paperin päällysteestä tutkitaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, kuink

hyvin ne hylkivät takertuvia aineita. Saadaan seuraavat tulokset:

Taulukko 2

Emulsioseoksen valmistamisen ja paperille levittämisen välinen aika tuntia	Erotusvoima p/cm	Jäännöslii- mausvoima %
0	0,6	92
2	4	82
4	1	78,5
6	2	97
24	0,5	95

Esimerkki 4

a) Lasitulpalla suljettavaan lasipulloon lisätään 500 g dimetyyli-polysiloksaania, jossa on pääteasemassa sijaitsevana yksiköinä vinyyli-dimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 1750 cp 25°C:ssä ja 12,5 g platina (IV)-kloorihapon butanoliliuosta, joka sisältää 0,2 % platinaa vastaten 50 ppm platinaa laskettuna mainitun diorganopolysiloksaanin painosta. Suljettua pulloa pyöritetään päittäin 12 tuntia 30 kertaa minuutissa. Sen jälkeen valmistetaan kolloidimyllyssä emulsio, joka sisältää painosta laskettuna 35 % diorganopolysiloksaania käyttämällä pullon sisällöstä 175 g, 15 g eli 8,5 % laskettuna diorganopolysiloksaanin painosta eetteröityä polyglykolia, joka on valmistettu saattamalla isotridekanoli reagoimaan noin 10 moolin kanssa etyleenioksidia, ja 310 g vettä. 28,5 g näin saatua emulsiota laimennetaan 71,5 g:lla vettä, josta suolat on kokonaan poistettu.

b) Sekoitetaan keskenään 99 g kohdan a) mukaisesti saatua, laimennettua emulsiota ja 1 g Si-sidottua vetyä sisältävän organopolysiloksaanin vesiemulsiota, jonka valmistus on kuvattu esimerkissä 1 kohdassa b). Näin saatu seos levitetään taulukossa 3 annettujen aikojen jälkeen pergamiinipaperille esimerkissä 1 kuvatun raakelin avulla.

Diorganopolysiloksaanin verkostamiseksi ripustetaan päällystetyt paperit 10 sekunniksi metallilevyn päälle 120-asteiseen kiertoilma-uuniin.

Paperin päällysteestä tutkitaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, kuinka hyvin ne hylkivät takertuvia aineita. Saadaan seuraavat tulokset:

Taulukko 3

Emulsioseoksen ja paperille levittämisen välinen aika tuntia	Erotusvoima p/cm	Jäännösliimausvoima %
0	4,5	61,5
1	3	65
2	6,5	67
3	5,5	69
4	3	63
5	3	68
6	3,5	64
24	7	68

Vertailukoe

Esimerkissä 4 kohdassa a) kuvattu työtapa toistetaan siten muutettuna, että dimetyylipolysiloksaani, joka sisältää vinyylidimetyylisiloksaaniyksiköitä pääteasemassa sijaitsevana yksiköinä, ja platina (IV)-kloorihapon liuos lisätään hitaasti ja samanaikaisesti, mutta toisistaan erillään, liuokseen, joka sisältää 15 g eetteröityä polyglykolia 310 g:ssa vettä ja joka on valmistettu saattamaola isotridekanoli reagoimaan noin 10 moolin kanssa etyleenioksidia, ja näin saadusta seoksesta valmistetaan kolloidimyllyssä emulsio.

Kaikki muut toimenpiteet ovat samanlaiset kuin esimerkissä 4. Saadaan seuraavat tulokset:

Taulukko 4

Emulsioseoksen ja paperille levittämisen välinen aika tuntia	Erotusvoima p/cm	Jäännösliimaus- voima %
0	9	72
1	9,5	69
2	9,5	71
3	7,5	69
4	5,5	72
5	11	70
6	13	70
24	6	58

Patenttivaatimus

Menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi, jossa menetelmässä levitetään vesiemulsiosta (1) pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältäviä diorganopolysiloksaaneja, (2) vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja ja (3) katalyyttejä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, pinnoille, jotka on tarkoitettu tehdä takertuvia aineita hylkiviksi, ja tunnetulla tavalla verkostetaan organopolysiloksaanit (1), t u n - n e t t u siitä, että katalyytti (3), joka suorittaa Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin, sekoitetaan diorganopolysiloksaanin (1) kanssa ennen sekoittamista veden kanssa.

Patentkrav

Förfarande för framställning av fastklibbande ämnen frånstötande överdrag, i vilket förfarande från vattenemulsion (1) utstrvkes siorganopolysiloxaner, som innehåller med enheterna i ändapositionen Si-binda vinylgrupper, (2) organopolysiloxaner, som innehåller minst tre Si-binda väteatomer per molekyl och (3) katalvter, som förenar det Si-binda vätet med vinylgrupperna, på vtorna, som skall göras frånstötande av fastklippande ämnen, och medels känt sätt näter organopolysiloxanerna (1), k ä n n e t e c k n a t därav, att katalyten (3), som förenar det Si-binda vätet med vinyl-grpperna, blandas med organopolysiloxan (1) före blandningen med vatten.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland # 2455483 (COG D 3/82) _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

14.9.81 Erkki Kointinen

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P