

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 941964 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **941964**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08K 5/05
C08L 83/04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.04.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.04.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.10.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

30.04.1993 FR 9305130

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rhône-Poulenc Chimie, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Frances, Jean-Marc, France, RANSKA, (FR)

2 •Dordick, Robert Stuart, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Soldat, Andre, Lyon, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

**Pitkäketjuiset alfa-asetyleenialkoholit hydrosilyloitireaktion estoaineina ja niiden käyttäminen stabiilien, kovettuvien
silikonikoostumusten valmistukseen**

**Alfa-acetylenalkoholer med lång kedja som hydrosilyleringsinhibitor, och deras användning för tillverkning av stabila hårdbara
silikonkompositioner**

Pitkäketjuiset alfa-asetyleenialkoholit hydrosilylointireaktion estoaineina ja niiden käyttäminen stabiilien, kovettuvien silikonikoostumusten valmistukseen - Alfa-acetylenalkoholer med lång kedja som hydrosilyleringsinhibitor, och deras användning för tillverkning av stabila hårdbara silikonkompositioner

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat pitkän ketjun (vähintään C_{11}) omaavat α -asetyleenialkoholit hydrosilylointireaktion estoaineina ja niiden käyttäminen stabiilien, kovettuvien silikonikoostumusten valmistukseen, mieluummin sen tyyppisten jotka ovat ilman liuotinta, joita koostumuksia voidaan käyttää nimenomaan kiinnitarttumattomien päällysteiden valmistukseen.

On tunnettua käyttää asetyleeniyhdisteitä, kuten asetyleenialkoholeja joiden kiehumapiste on alle 250°C , nimenomaan 2-metyyli-3-butyli-2-olia ja etynyylisykloheksanolia, hydrosilylointireaktion estoaineina kovettuvissa koostumuksissa, jotka ovat ilman liuotinta olevaa tyyppiä ja jotka perustuvat organosilikonipolymeeriin jossa on olefiinityydyttämättömiä substituentteja (nimenomaan vinyyli-tyyppisiä), organove-tysiloksaanipolymeeriin ja platina- tai platinayhdiste-tyyp-piseen katalyyttiin. Näitä koostumuksia voidaan saostaa alustojen, kuten paperin päälle esimerkiksi sivelemällä ja kovettamalla termisesti lämpötilassa noin $80-250^{\circ}\text{C}$, nimenomaan välillä $100-220^{\circ}\text{C}$, 3-180 s ajan (FR-B-1 528 464; FR-A-2 372 874).

Näillä koostumuksilla on kiinnitarttumattomien päällysteiden valmistamisessa se hankaluus, että ne eivät voi silloittua alustan päälle alle 80°C lämpötilassa ja että niillä on riittämätön stabiliteetti konepäällystyksessä niin, että päällystyskylvyn hyytyminen ilmenee jo tunnin kuluttua.

Tämä johtuu siitä seikasta, että estoaineet ovat härmistyviä. Tämä päähankaluus vaatii niiden käyttämistä suurina määriä,

minkä tuloksena platinan vaikutus ehkäistyy voimakkaasti ja sen seurauksena on tarpeen käyttää hyvin suuri määrä mainittua katalyyttiä.

- 5 Nyt on havaittu, että käytettäessä hydrosilylointireaktion estoaineena saman tyyppisissä koostumuksissa pitkän ketjun (ainakin C_{11}) omaavia α -asetyleenialkoholeja, joiden kiehumapiste on tavallisesti yli 250°C , voidaan saada koostumuksia, jotka ovat
- 10 . stabiileja useiden tuntien ajan konepäällystysoperaatioiden aikana,
 . jotka silloittuvat nopeasti kovettumislämpötilassa alle 80°C , mieluummin jopa alle 75°C ,
 . joilla on hyvä päällystyskylvyn stabiliteetti 40°C :ssa,
 15 . jotka voivat mahdollisesti sisältää pienempiä määriä hydrosilylointikatalyyttejä, huomioonottaen että suuri määrä estoainetta ei ole enää tarpeen.

Keksinnön pääkohteena on hydrosilylointireaktion estoaine,
 20 asetyleenialkoholi, joka on tunnettu siitä, että mainitun alkoholin kaava on



jossa kaavassa

- . R on suora tai haarautunut alkyyliradikaali, tai fenyylliradikaali,
 25 dikaali,
 . R' on H tai suora tai haarautunut alkyyliradikaali, tai fenyylliradikaali;
 . radikaalit R, R' ja hiiliatomi, joka sijaitsee α -kohdassa kolmoissidoksen suhteen, voivat mahdollisesti muodostaa ren-
 30 kaan,
 R:n tai R':n sisältämien hiiliatomien kokonaislukumäärä on ainakin 9, mieluummin ainakin 11 ja aivan erikoisesti 11-20.

Mainittu alkoholi valitaan mieluummin niistä, joiden kiehumapiste on yli 250°C . Voidaan mainita esimerkkinä:

- . 3-metyyli-1-dodekyn-3-oli,
 . 3,7,11-trimetyyli-1-dodekyn-3-oli,

- . 1,1-difenyyli-2-propyn-3-oli,
- . 3-etyyli-6-etyyli-1-nonyl-3-oli,
- . 3-metyyli-1-pentadekyn-3-oli.

Nämä α -asetyleenialkoholit ovat kaupallisia tuotteita.

5

Mainittuja keksinnön mukaisia estoaaineita voidaan käyttää silikonikoostumusten valmistamiseen, jotka kovettuvat hydrosilylointireaktion avulla hydrosilylointikatalyytin, nimenomaan platina- tai platinayhdiste-tyyppiä olevan katalyytin mukanaollessa.

10

Silikonikoostumuksista, jotka kovettuvat hydrosilylointireaktion avulla hydrosilylointikatalyytin, erikoisesti platina- tai platinayhdiste-tyyppisen mukanaollessa, ja jotka sisältävät keksinnön mukaisia estoaaineita, ovat erikoisen edullisia ne, joita käytetään kiinnitarttumattomien päällysteiden valmistukseen joustavien alustojen, kuten eri tyyppisten paperien, kartongin, selluloosalevyjen, metallilevyjen, muovikalvojen ym. päälle.

20

Keksinnön toisena kohteena ovat siis kovettuvat koostumukset, jotka perustuvat seuraaviin:

- 1) $\underline{z} = (100-x-y)$ paino-osaa ainakin yhtä "Si alkenyyli" polydiorganosiloksaani perusöljyä ($\text{HB}^{\text{Si alkenyyli}}$), joka muodostuu suorasta tai syklisestä polydiorganosiloksaanista, joka on suojattu triorganosiloksaani-pääteryhmillä, ja mainitut orgaaniset radikaalit ovat ryhmiä alkyyli tai sykloalkyyli $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alkenyyli $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, mieluummin $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alkenyyli($\text{C}_3\text{-C}_9$)-oksialkeeni($\text{C}_2\text{-C}_4$), fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista radikaaleista on metyyli-ryhmiä, ainakin 0,1 mooli-%, mieluummin 0,5-5 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmiä, joko identtisiä tai erilaisia, sitoutuneina suoraan piihin ("Si alkenyyli").

35

-2) $\underline{x}$ paino-osaa ainakin yhtä kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, jossa on funktionaalisia

ryhmiä "Si alkenyyli", ($\text{RM}^{\text{"Si alkenyyli"}}$), joka muodostuu ainakin kahta tyyppiä olevista erilaisista siloksiyksiköistä "M" ($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$), "Q" (SiO_2) ja/tai "T" ($\text{RSiO}_{3/2}$) ja mahdollisesti "D" ($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$), ja orgaaniset radikaalit ovat identtisiä tai erilaisia ja esittävät ryhmiä alkyyli tai sykloalkyyli $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alkenyyli $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, mieluummin $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alkenyyli($\text{C}_3\text{-C}_9$)oksialkeeni($\text{C}_2\text{-C}_4$), ja ainakin 80 mooli-% orgaanisista radikaaleista esittää metyyliiryhmää, ja mainittu hartsi sisältää ainakin 0,1 mooli-%, mieluummin 0,5-5 mooli-% mainituista alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmistä, joko identtisistä tai erilaisista, sitoutuneina piihin ("Si alkenyyli"), ja "M" yksiköiden lukumäärä/"Q" ja/tai "T" yksiköiden lukumäärä on 0,6-1, ja mahdollisten "D" yksiköiden lukumäärä on 0,5-10 per 100 moolia hartsia.

-3) y paino-osaa ainakin yhtä kiinnitarttumista muuntelevaa hartsia, joka sisältää "SiH" funktionaalisen ryhmän, organovetypolysiloksaani ($\text{RM}^{\text{"SiH"}}$), joka muodostuu ainakin kahdesta erilaisesta siloksiyksikkötyypistä "M" ($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ tai $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$), "Q" ja/tai "T" ($\text{RSiO}_{3/2}$ tai $\text{HSiO}_{3/2}$) ja mahdollisesti "D" ($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ tai $\text{RHSiO}_{2/2}$), ja orgaaniset radikaalit R ovat samanlaiset tai erilaiset ja esittävät ryhmiä alkyyli $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, tai fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista radikaaleista esittää metyyliiryhmää, ja mainittu hartsi sisältää ainakin 0,5 mooli-%, mieluummin 0,5-5 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin ("SiH"), ja yksiköiden "M" lukumäärä/"Q" ja/tai "T" yksiköiden lukumäärä on 0,6-1, ja mahdollisten "D" yksiköiden lukumäärä on 0,5-10 per 100 moolia hartsia, ja mainitut hartsit sisältävät alle 10 mooli-%, mieluummin alle 0,5 mooli-% ja aivan erikoisesti alle 0,3 mooli-% funktionaalisia silanoliryhmiä; x:n ja y:n arvot ovat sellaiset, että:

- . kun $y=0$, x on välillä 0-100
- . kun $x=0$, y on välillä 0-50
- . kun x ja y merkitsevät muuta kuin 0, $x+y$ voi olla jopa 100, mutta x on kuitenkin suurempi tai yhtä suuri kuin y ;

-4) silloittamisaine ($\text{AR}^{\text{"SiH"}}$), joka muodostuu:

. 4i) 4ii) ainakin yhdestä divetytetraorganodisiloksaanista (ARi^{SiH}) ja/tai ainakin yhdestä suorasta tai syklisestä polyorganovetyxiloksaanista ($ARii^{SiH}$), joka sisältää 1,6 - 0,9 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin (SiH) ketjussa, ja orgaaniset radikaalit, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1-C_{18} -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyli-ryhmiä;

. 4iii) mieluummin seoksena ainakin yhden polyorganovetyxiloksaanihartsin ($ARiii^{SiH}$) kanssa, joka muodostuu yksiköistä $R_2HSiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ ja/tai SiO_2 , ja orgaaniset radikaalit R, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1-C_{18} -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyli-ryhmiä;

painosuhteessa (ARi^{SiH} ja/tai $ARii^{SiH}$)/($ARiii^{SiH}$), joka voi olla välillä 100/0-1/100, mieluummin välillä 100/25-25/100;

-5) noin 0,1-1 paino-osaa, mieluummin noin 0,10-0,50 paino-osaa edellä olevaa kaavan (I) mukaista α -asetyleeni-alkoholia, estoaaineena (AI)

-6) katalyyttisesti tehokas määrä hydrosilylointikatalyyttiä (C)

ja silloittamisainesysteemin (AR^{SiH}) määrä on sellainen, että mainituissa kovettuvissa koostumuksissa on nimenomaan mainitusta silloittamisainesysteemistä (AR^{SiH}) ja mahdollisesti muuntelevasta hartsista (RM^{SiH}), silloin kun sitä on mukana, peräisin olevien moolien SiH lukumäärä/ Si alkenyyli" moolien lukumäärä, jotka ovat peräisin nimenomaan polyorganosiloksaaniöljystä ($HB^{Si\text{ alkenyyli}}$) ja/tai muuntelevasta hartsista ($RM^{Si\text{ alkenyyli}}$), suurempi kuin 1, mieluummin noin 1,1-1,6.

Silikonipolymeerien aineosat ($HB^{Si\text{ alkenyyli}}$), ($RM^{Si\text{ alkenyyli}}$), (RM^{SiH}) ja (AR^{SiH}) voivat mahdollisesti olla laimennetussa tai dispergoidussa muodossa silikonipolymeerien liuottimessa.

Silikonipolymeerien liuottimista tai laimennusaineista voidaan mainita:

-(a) klassiset silikonihartsien hiilivetyliuottimet, aro-
maattista tyyppiä olevat liuottimet (ksyleeni, tolueeni ym.),
5 tyydytetyt alifaattiset (heksaani, heptaani, lakkabenseeni,
tetrahydrofuraani, dietyylieetteri ym), klooratut liuottimet
(metyleenikloridi, perkloorieteeni ym).

Niitä käytetään tavallisesti määrä, joka vastaa 50-70 paino-
10 osaa 30-50 paino-osaa kohti silikonipolymeeriä.

-(b) ns. "reaktiokykyiset" liuottimet, kuten

. (a) nestemäiset organopolysiloksaanihartsit, joiden or-
gaaniset radikaalit ovat alkyyli- tai sykloalkyyli-ryhmiä
 C_1-C_{18} , alkenyyli-ryhmiä C_2-C_{20} , mieluummin C_2-C_{12} , joissa suhde
15 "M" yksikköjen lukumäärä/"Q" yksikköjen ja/tai "T" yksikköjen
lukumäärä on noin 1-4 ja mahdollisesti 1-5 "D" yksikköä/
100 moolia nestemäistä hartsia, ja sisältävät 0,5-5 mooli-%
piihin sitoutuneita funktionaalisia alkenyyli-ryhmiä ("Si al-
kenyyli"), tai piihin sitoutuneita vetyatomeja ("SiH");
20 näiden hartsien viskositeetti on 25°C:ssa alle 100 mPas.,
mieluummin noin 2-50 mPas.

Nämä nestemäiset hartsit ovat tunnettuja aineita; niitä on
selostettu erikoisesti patentissa US-A-4 707 531 ja eurooppa-
25 patenttiansomuksessa EP-A-389 138.

. ja/tai b) nestemäiset organopolysiloksaaniöljyt, joiden
organiset radikaalit ovat ryhmiä alkyyli- tai sykloalkyyli
 C_1-C_{18} , alkenyyli C_2-C_{20} , alkenyyli(C_3-C_6)oksialkeeni(C_2-C_4),
30 öljyjä, jotka sisältävät 0,2-5 mooli-% piihin sitoutuneita
funktionaalisia alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmiä
ketjun päässä tai päissä tai ketjussa, ja mainittujen öljyjen
viskositeetti on alle 200 mPas.

35 . ja/tai c) hiilivedyt, joissa on olefiinityydyttämätön
ryhmä tai olefiinityydyttämättömiä ryhmiä, kuten olefiinit
 $C_{14}-C_{18}$, dibutyylimaleaatti, dekyylivinyylieetteri,

dodekyylivinyylieetteri, kamfeeni, meta-bis-isopropenyyliben-
seeni jne.

5 Ns. "reaktiokykyisiä" liuottimia käytetään tavallisesti mää-
rä, joka vastaa 20-50 paino-osaa/80-50 paino-osaa silikonipo-
lymeeriä.

10 -(c) ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden vesiemulsiot
(polyvinyylialkoholi, polyetoksiloidut alkyyllifenolit, rasva-
alkoholien oksieteenieetterit ym.), jotka sisältävät tavalli-
sesti noin 1-3 paino-% pinta-aktiivista ainetta. Niitä käyte-
tään tavallisesti 40-70 paino-osaa/60-30 paino-osaa silikonipoly-
meeriä.

15 Suoran tai syklisen polydiorganosiloksaanin, joka sisältää
funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli", (HB^{"Si alkenyyli"}), vis-
kositeetti on ainakin 50 mPas., tavallisesti noin 150 -
1000 mPas. Vinyyliöljyt ovat kaupallisia tuotteita, joita
käytetään tavallisesti kovettuvien kiinnitarttumattomien
20 koostumusten valmistamiseen (patentti US-A-4 623 700); niitä,
joiden alkenyyli- tai alkenyylioksisialkeeniryhmät (A1) ovat
raskaimmat, selostetaan erikoisesti patenteissa EP-B-219 720
ja EP-A-454 130.

25 Funktionaalisia "Si alkenyyli" ryhmiä sisältävät muuntelevat
hartsit (RM^{"Si alkenyyli"}), erikoisesti vinyylihartsit, ovat ammat-
tihenkilöiden hyvin tuntemia; alkenyyli- tai alkenyylioksi-
ryhmät voivat sijaita "M", "D" tai "T" yksiköissä; niitä voi-
daan valmistaa esimerkiksi menetelmän mukaan, joka on esitet-
30 ty patentissa US-A-2 676 182 tai patentissa US-A-4 611 042;
ammattihenkilön hyvin tunteman käsittelyn avulla, silatsaanin
avullla, voidaan alentaa alle 0,3 paino-%:iin jäljelle jää-
neiden funktionaalisten silanoliryhmien osuus, mikä estää
kondensaation häiriöreaktioita; tietty määrä näitä hartseja
35 on kaupallisesti saatavissa, useimmiten liuosten muodossa,
esimerkiksi 40-70 % konsentraatiolla liuottimessa, kuten
tolueenissa tai ksyleenissä.

Muuntelevasta hartsista, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli" voidaan mainita esimerkkeinä

- . $MD^{Vi}Q$, jossa vinyyliryhmät sisältyvät "D" yksiköihin
- . $MM^{Vi}Q$, jossa vinyyliryhmät sisältyvät osaan "M" yksikköjä
- . $MD^{Vi}T$, jossa vinyyliryhmät sisältyvät "D" yksiköihin
- . $MM^{Heksenyyli}Q$, jossa heksenyyliiryhmät sisältyvät osaan "M"

yksikköjä

- . $MM^{Allyylioksiipropyli}Q$, jossa allyylioksiipropyliiryhmät sisältyvät osaan "M" yksikköjä.

Funktionaalisia "SiH" ryhmiä sisältävät muuntelevat hartsit (RM^{SiH}) ovat myös hyvin tunnettuja; niitä on selostettu erikoisesti patentissa US-A-3 772 247; vetyatomit voivat sijaita ketjussa tai ketjun päässä tai päissä; tietty määrä näitä hartseja on kaupallisesti saatavana, useimmiten liuoksina, esimerkiksi 40-70 % liuoksina tolueenissa tai ksyleenissä.

Esimerkkinä funktionaalisen ryhmän "SiH" sisältävistä muuntelevista hartseista voidaan mainita :

- . $MD'Q$, jossa piihin sitoutuneet vetyatomit sisältyvät "D" yksiköihin
- . $MM'Q$, jossa piihin sitoutuneet vetyatomit sisältyvät osaan "M" yksikköjä
- . $MM'DQ$, jossa piihin sitoutuneet vetyatomit sisältyvät osaan "M" yksikköjä
- . MDT' , jossa piihin sitoutuneet vetyatomit sisältyvät "T" yksiköihin.

Silloittamisaine divetytetraorganodisiloksaani (ARi^{SiH}) on mieluummin divetytetrametyylidisiloksaani.

Silloittamisaineella, suoralla tai sykklisellä polyorganovety-siloksaanilla ($ARii^{SiH}$), joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "SiH" ketjussa, on dynaaminen viskositeetti 25°C:ssa noin 10-100 mPas.

Mainittu suora tai syklinen polyorganovetysiloksaani (ARii^{"SiH"}) sisältää mieluummin keskimäärin molekyyliä kohti ainakin yhden yksikön "SiH" 4 piiatomia kohti.

5 Silloittamisaineella, polyorganovetysiloksaanihartsilla (ARiii^{"SiH"}), jossa on funktionaalisia ryhmiä "SiH" ketjun päässä, on dynaaminen viskositeetti 25°C:ssa noin 1-20 mPas; se sisältää mieluummin keskimääräisen lukumäärän "SiH" yksiköitä, joka on välillä 4 "SiH" yksikköä 5 piiatomia kohti-
10 8 "SiH" yksikköä 12 piiatomia kohti.

Edellä olevien silikonipolymeerien dynaaminen viskositeetti 25°C:ssa voidaan mitata BROOKFIELD viskosimetrin avulla normin AFNOR NFT 76102 mukaan helmikuulta 1972.

15 Mukana olevista katalyyteistä voidaan mainita hyvin tunnetut metallien, kuten platinan, rodiumin, ruteniumin ym johdannaiset ja kompleksit. Katalyyttien esimerkkejä on annettu patenteissa US-A-3 159 601, 3 159 662, 3 220 972, 3 715 334,
20 3 775 452, 3 814 730, 3 296 291, 3 928 629; ranskalaisissa patenteissa FR-1 313 846, 1 480 409. Niitä käytetään tavallisesti määrä, joka on noin 5-500 paino-osaa ilmaistuna metallina per miljoona paino-osaa reaktiivisia silikonipolymeerejä.

25 Kuten edellä on mainittu, silikonipolymeerien aineosat voivat olla dispergoidussa muodossa ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden vesiemulsioissa.

30 Näin saadut koostumukset vesimulsiossa voivat sisältää lisäksi orgaanisten polymeerien latekseja, joiden määrät vastaavat painosuhdetta silikonin/orgaaninen polymeeri, ilmaistuna kuivina aineina, joka on noin 5/95-95/5, mieluummin noin 95/5-60/40.

35 Mieluimmin käytettyjä orgaanisia polymeerejä ovat ne, joiden lasiutumislämpötila Tg on noin -30°C-+100°C. Näistä voidaan

mainita akryyli- tai metakryyilipolymeerit ja -kopolymeerit, styreenipolymeerit ja -kopolymeerit (styreeni/butadieeni, styreeni/alkyyliakrylaatti ym., mahdollisesti karboksyloidut, styreeni/isopreeni ym.), polykloropreeni, eteeni/vinyyli-
 5 asetaatti kopolymeerit, polyvinyylialkoholi ym.

Mainitut edellä selostetut koostumukset, sellaisinaan tai vesiemulsioissa, voivat olla "yksikomponenttisia", so. valmistettu sekoittamalla niiden eri aineosat 1)-6) ja varas-
 10 toitu ennen niiden käyttöä.

Ne ovat kuitenkin mieluummin "monikomponenttisia", so. valmistettu juuri samalla hetkellä, kuin ne käytetään sekoittamalla eri "komponentit", jotka muodostuvat esisekoittamalla
 15 tietty lukumäärä mainittuja aineosia keskenään. Mainittu keksinnön mukainen estoaine (AI) voi yksinään olla mainittujen edellä selostettujen koostumusten "komponentti".

Suosittelaa, että samaan "komponenttiin" ei yhdistettäisi
 20 "Si alkenyyli" peruspolydiorganosiloksaania ($\text{HB}^{\text{"Si alkenyyli"}}$) ja/tai kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli" ($\text{RM}^{\text{"Si alkenyyli"}}$), silloittamisaineen ($\text{AR}^{\text{"SiH"}}$) aineosaa tai aineosia ja/tai muuntelevaa hartsia ($\text{RM}^{\text{"SiH"}}$) ja hydrosilylointikatalyyttiä (C).
 25

Lisäksi pidetään parhaana, että ei yhdistetä samaan komponenttiin estoainetta (AI) ja hydrosilylointikatalyyttiä (C).
 30

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat myös "komponentit", joissa on mukana keksinnön mukaista estoainetta (AI), jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat "komponentit", jotka ovat kokoonpannut seuraavasti:
 35

- a) seos, jossa on estoainetta (AI), "Si alkenyyli" polydiorganosiloksaani perusöljyä ($\text{HB}^{\text{"Si alkenyyli"}}$) ja/tai

kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, jossa on funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli" ($\text{RM}^{\text{"Si alkenyyli"}}$), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

5

- b) seos, jossa on estoainetta (AI), silloittamisainetta divetytetraorganodisiloksaania ($\text{ARi}^{\text{"SiH"}}$) ja/tai silloittamisainetta, suoraa tai syklistä polyorganovetysiloksaania ($\text{ARii}^{\text{"SiH"}}$) ja/tai polyorganovetysiloksaanihartsia ($\text{ARiii}^{\text{"SiH"}}$) ja/tai muuntelevaa hartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "SiH" ($\text{RM}^{\text{"SiH"}}$), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

10

- c) seos, jossa on estoainetta (AI), kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli" ($\text{RM}^{\text{"Si alkenyyli"}}$) ja muuntelevaa hartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "SiH" ($\text{RM}^{\text{"SiH"}}$), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

15

- d) seos, jossa on estoainetta (AI), "Si alkenyyli" polydiorganosiloksaani perusöljyä ($\text{HB}^{\text{"Si alkenyyli"}}$) ja/tai kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, jossa on funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli" ($\text{RM}^{\text{"Si alkenyyli"}}$), ja silloittamisainetta divetytetraorganodisiloksaania ($\text{ARi}^{\text{"SiH"}}$) ja/tai silloittamisainetta, suoraa tai syklistä polyorganovetysiloksaania ($\text{ARii}^{\text{"SiH"}}$) ja/tai polyorganovetysiloksaanihartsia ($\text{ARiii}^{\text{"SiH"}}$) ja/tai muuntelevaa hartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "SiH" ($\text{RM}^{\text{"SiH"}}$), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

25

30

-e) samoin kuin mitä tahansa edellä olevista "komponenteista" a)-d) jotka sisältävät lisäksi orgaanisen polymeerin lateksia, kuten edellä on määritelty.

35

Keksinnön kohteena olevat kovettuvat koostumukset ovat neste-mäisiä normaalissa lämpötilassa; niiden viskositeetti on tavallisesti noin 100-500 mPas. 25°C:ssa.

Niitä voidaan levittää laitteiden avulla, joita käytetään teollisissa paperin päällystyskoneissa, kuten viiden rullan päällystysasema, ilmaterä-päällystysysteemit, tasoituskaavin ym., taipuisille alustoille tai materiaaleille, ja sen jälkeen ne kovetetaan lämmön avulla, esimerkiksi infrapunalamp-
 5 pujen, UV säteilytyksen tai mieluummin kierron avulla lämpötilaan 70-200°C kuumentetuissa uunitunneleissa; näissä uuneissa kiertoaika on riippuvainen lämpötilasta ja uunin pituudesta; tämä kiertoaika on tavallisesti noin 5-15 s lämpötilassa noin 100°C ja noin 1,5-3 s lämpötilassa noin 180°C
 10 tunnelin pituuden ollessa 6 metriä.

Mainittuja koostumuksia voidaan levittää minkä tahansa taipuisan materiaalin tai alustan päälle, kuten eri tyyppiset paperit (superkalanteroitu, pinnoitettu ym.), kartongit,
 15 selluloosalevyt, metallilevyt, muoviaiainekalvot (polyesteri, polyeteeni, polypropeeni ym.).

Levitettyjen koostumusten määrät ovat noin 0,5-2 g/m² käsiteltävää pintaa, mikä vastaa noin 0,5-2 µm paksuisen kerroksen levittämistä.
 20

Näin päällystetyt materiaalit tai alustat voidaan myöhemmin panna kontaktiin minkä tahansa paineherkän liima-aineen, kuten kautsu-, akryyli- tai muun liima-aineen kanssa. Liima-
 25 aine on tällöin helposti mainitusta alustasta tai materiaalista irrottuva.

Seuraavat esimerkit on annettu havainnollistamista varten, eikä niitä voida pitää keksinnön piirin tai hengen rajoituksena.
 30

Esimerkit 1-8

Päällystyskylpyjen valmistaminen

35 100 paino-osaan polymetyylivinyylisiloksaaniöljyä, jonka viskositeetti on 400 mPas. 25°C:ssa ja sisältää 1 mooli-% funktionaalisia ryhmiä "SiVi" yksikköjen Me₂ViSiO_{1,2} ja MeViSiO

muodossa, lisätään noin $1,2 \times 10^{-3}$ moolia α -asetyleenialkoholia, joka valitaan seuraavista:

	- 1-pentyn-3-oli	C_5H_8O	0,10 g	esimerkki 1
	- 1-oktyn-3-oli	$C_8H_{14}O$	0,15 g	esimerkki 2
5	- etynyylisyklopentanoli	$C_7H_{10}O$	0,13 g	esimerkki 3
	- etynyylisykloheksanoli	$C_8H_{12}O$	0,15 g	esimerkki 4
	- etynyylisykloheptanoli	$C_9H_{14}O$	0,17 g	esimerkki 5
	- 3,5-dimetyyli-1-heksyn-3-oli	$C_8H_{14}O$	0,15 g	esimerkki 6
	- 3-metyyli-1-dodekyn-3-oli	$C_{13}H_{24}O$	0,23 g	esimerkki 7
10	- 3,7,11-trimetyyli-1-dodekyn-3-oli	$C_{15}H_{28}O$	0,27 g	esimerkki 8

Sitten lisätään suoraa polyorganovetysiloksaaniöljyä, joka sisältää noin 1,5 mooli-% vetyatomeista sitoutuneina suoraan piihin ("SiH") ketjussa ja jonka dynaaminen viskositeetti 25°C:ssa on noin 50 mPas., sellainen määrä, joka vastaa moolisuhdetta SiH/SiVi, joka on 1,4.

Sekoittamisen jälkeen lisätään 90 miljoonasosaa platinaa tämän metallin kompleksin muodossa, joka on valmistettu kuten on selostettu patentin US-A-3 814 730 esimerkissä 1, klooriplatinahaposta ja 1,3-divinyyli-1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaanista.

Voimakkaan homogenoinnin jälkeen seos on valmis käyttöön.

Päällystäminen paperin päälle - Päällystettyjen paperien käyttäytyminen liimojen suhteen

Käytetty laite on kokeilukone ROTOMEC® (jota myy ROTOMEC), joka on varustettu viiden rullan päällystysasemalla ilman liuotinta.

Käytetty alusta on glassiinipaperia.

- joko tyyppiä SIBILLE® 9564, jota myy SIBILLE,
- 35 - tai tyyppiä KAEMMERER® AV 100, jota myy KAEMMERER, ja jonka neliömassa on noin 60-70 g/m².

Päällystäminen tapahtuu paperin kulkunopeudella 150 m/min, uuninlämpötilassa 125°C, mikä vastaa silloittamislämpötilaa alustan päällä 85°C.

- 5 Päällystetyt alustat siirretään lopuksi pois välittömästi koneesta poistuttua.

Sivellyn päällystysten määrä mitataan röntgensädefluoresenssin avulla; se on noin 1g/m² alustaa.

10

Päällystetyt paperit pannaan kontaktiin seuraavien liimateipien kanssa

- TESA[®]4651 (kautsu)
- TESA[®]4970 (akryyli)

- 15 joita myy BEIERSDORF.

Muodostuneet kompleksit asetetaan konditioituun huoneeseen (lämpötila 23°C ± 2°C; kosteusaste 50% ± 5).

- 20 Päällystysten laatua arvioidaan mittaamalla tarttumisvoima (tai irrottamisvoima), ilmaistuna cN/cm, testin FINAT N:o 10 mukaan käyttäen dynamometriä INSTRON[®] (jota myy INSTRON) irrottamisnopeudella 0,3 m/min.

- 25 Mittaustulokset on annettu taulukossa 1.

Todetaan, että paitsi esimerkkien 1 ja 2 α-asetyleenialkoholeja, muut estoaineet johtavat samankaltaisiin päällystystuloksiin muiden olosuhteiden ollessa samat.

30

Reaktiokyvyn mittaaminen

Kylpyjen reaktiokyky mitataan

- yhtäältä seuraamalla kylvyyn viskositeetin kehittymistä laitteella RAPRA VNC[®] (Vibrating Needle Curemeter), RAPRA Technologie; mitataan aika, minuuteissa, mikä tarvitaan saamaan aikaan hyytyminen (määrättynä kylvyssä taajuudella

35

noin 40 Hz värähtelevän neulan avulla) 70°C:een kuumennetussa uunissa

- ja toisaalta seuraamalla silloittamisreaktion kehitystä lämmössä differentiaalisen lämpöanalyysin (DSC) avulla
5 välillä 0-250°C METTLER T.A.3000[®] laitteessa käyttäen 5-10 mg ainetta, joka on pantu suljettuun kapseliin, jonka lämpötila kohoaa 10°C per minuutti.

10 Esimerkkien 1 ja 2 α -asetyleenialkoholien avulla päästään hyvin reaktiokykyisiin kylpyihin. Sitä vastoin todetaan, että reaktion entalpiaan ΔH ei vaikuta α -asetyleenialkoholien tyyppi, mikä todistaa mainittujen reaktiivisten kohtien täydellisen transformaation.

15 Kylpyjen stabiliteetin mittaaminen 40°C:ssa

Kylpyjen viskositeetin kehittyminen ajan funktiona mitataan BROOKFIELD viskosimetrin avulla.

20 Reaktioastia upotetaan termостоituun kylpyyn 40°C:ssa; mittaaminen lopetetaan, kun viskositeetti saavuttaa 2000 mPas.; merkitään muistiin kulunut aika.

Tulokset ovat taulukossa 3.

25 Stabiliteetin mittaaminen mittaamalla polymeroitumisaika ohuessa kerroksessa

Käytetty alusta on polyesterikalvo TERPHANE[®], 36 μ m paksuinen, jota myy RHÔNE-POULENC.

30 Päällästäminen suoritetaan klassisella tavalla käsin suoritettavan päällästämissysteemin avulla (ROLL COATER[®], jota myy ETM). Päällästetty kalvo pannaan konditioituun huoneeseen (kosteusaste 55 %; lämpötila 20 $\pm$ 1).

35 Päällästyksen kehittymistä seurataan hankaamalla sormella; mittaaminen lopetetaan silloin, kun kalvo on "kuiva"; mitataan siihen kulunut aika.

Tulokset ovat taulukossa 3.

Todetaan hyvin selvästi etu, joka saadaan käyttämällä α -asetyleenialkoholeja, joiden sisältämien hiiliatomien lukumäärä on yli 11. Kylpyjen stabilisuus yhtä hyvin astiassa 40°C:ssa kuin ohuessa kerroksessa 20°C:ssa lisääntyy hyvin voimakkaasti, kun käytetään estoaaineita C₁₁ ja C₁₂ (esimerkit 7 ja 8).

Esimerkki 9

Valmistetaan kuten edellä päällystyskylpy yhdistämällä 0,23 g 3-metyyli-1-dodekyn-3-olia estoaaineeksi 100 g:aan polymetyyllivinyylisiloksaaniöljyä, jonka viskositeetti on 400 mPas. ja joka sisältää 1 mooli-% funktionaalisia ryhmiä "SiVi" yksiköiden Me₂ViSiO_{1,2} ja MeViSiO muodossa. Lisätään silloittamisaineiden seos, joka sisältää

- 60 paino-osaa suoraa polyorganovetysiloksaaniöljyä, joka sisältää keskimäärin 1,5 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin ("SiH") ketjussa ja jonka dynaaminen viskositeetti 25°C:ssa on noin 50 mPas.,

- ja 40 paino-osaa polyorganovetysiloksaanihartsia, joka sisältää yksiköitä Me₂HSiO_{1,2} ja SiO₂ ja jossa 1 mooli-% vetyatomeista on sitoutunut piihin, dynaaminen viskositeetti noin 10 mPas., sellainen määrä joka vastaa moolisuhdetta SiH/SiVi, joka on 1,4. Sitten lisätään 90 ppm edellä selostettua platinakatalyyttiä. Tämän valmistusmenetelmän suoritustulokset ovat taulukoissa 1-3; päällystysoperaatio paperin päälle suoritetaan paperin etenemisnopeudella 120 m/min, uunin lämpötilassa 125°C, mikä vastaa lämpötilaa 75°C alustan päällä. Näitä suoritusarvoja verrataan esimerkki 7 päällystyskylvyn vastaaviin.

Esimerkki 10

Toistetaan esimerkki 7:n operaatio käyttäen perusöljynä polymetyyliheksenyyliisiloksaaniöljyä, jonka viskositeetti on noin 500 mPas. ja joka sisältää 1 mooli-% funktionaalisia ryhmiä "SiHeksenyyli" yksiköiden Me₂HeksenyyliSiO_{1,2} ja MeHeksenyyliSiO muodossa. Saadun kylvyn suoritusarvot ovat

taulukoidessa 1-3; päällystysoperaatio paperin päälle suoritetaan paperin etenemisnopeudella 110 m/min, uunin lämpötilan ollessa 125°C, mikä vastaa lämpötilaa 80°C alustan päällä.

5 Esimerkki 11

Toistetaan esimerkki 9:ssä selostettu operaatio käyttäen perusöljynä polymetyyliheksenyyli-siloksaaniöljyä, jonka viskositeetti on noin 500 mPas. ja sisältää 1 mooli-% funktionaalisia ryhmiä "SiHeksenyyli" yksiköiden $\text{Me}_2\text{HeksenyyliSiO}_{1/2}$ ja MeHeksenyyliSiO muodossa. Saadun kylvyn suorituserot ovat taulukoissa 1-3; päällystysoperaatio paperin päälle suoritetaan paperin etenemisnopeudella 140 m/min uunin lämpötilassa 125°C, mikä vastaa lämpötilaa 65°C alustan päällä.

15 Esimerkkien 9 ja 11 tulokset verrattuina vastaavasti esimerkkien 7 ja 10 tuloksiin osoittavat, että silloittamissysteemin (öljy, joka sisältää yksiköitä "SiH" ketjussa, + hartsi, joka sisältää pääteyksiköitä "SiH"), käyttäminen parantaa hyvin selvästi polymeroitumisnopeutta vähentämättä kuitenkaan kylvyn stabilisuutta.

Taulukko 1

esi- merk- ki	uunin lämpö- tila °C	pääll- lys- tämisen nopeus m/min	lämpö- tila alus- talla °C	poly- meroi- tuminen konees- ta pois- tuessa	adhee- sion jälki- kehi- tys %	adheesio cN/cm	
						TESA 4651	TESA 4970
1	125	100	85	huono*	-	-	-
2	125	100	85	huono*	-	-	-
3	125	100	85	hyvä	98	3,5	10
4	125	100	85	hyvä	100	3,7	9,5
5	125	100	85	hyvä	99	3,6	9,8
6	125	100	85	hyvä	98	3,3	9,4
7	125	100	85	hyvä	100	3,4	10,1
8	125	100	85	hyvä	98	3,7	9,5
7	125	100	85	hyvä	98	3,5	11
9	125	120	75	hyvä	99	3,8	10,5
10	125	110	80	hyvä	97	3,7	10
11	125	140	65	hyvä	98	3,5	10,5

(*) Päällistyskylpy polymeroittuu päällistystelojen päällä

Taulukko 2

esimerkki	hyytymis- aika 70°C:ssa VNC:n päällä (mm)	DSC		ΔH J/g
		piikin alun lämpötila °C	piikin huipun lämpötila °C	
1	4,8	61	76	37
2	21	61	78	37
3	33	85	103	39
4	35	79	100	38
5	40	85	106	39
6	40	82	100	38
7	45	81	100	38
8	45	80	105	39
7	45	81	100	38
9	35	72	98	39
10	38	78	98	39
11	30	69	97	38

Taulukko 3

esimerkki	aika, joka kuluu viskositeetin 2000 mPas saavuttamiseen	ohuen kerroksen polymeroitumis- aika (min)
1	hyytyminen muuta- massa min	15
2	hyytym.30 min	20
3	8 tuntia	40
4	9 tuntia	80
5	9 tuntia	80
6	9 tuntia	50
7	15 tuntia	1500
8	15 tuntia	1500
7	15 tuntia	1500
9	12 tuntia	1300
10	14 tuntia	1300
11	10 tuntia	950

Patenttivaatimukset

1. Asetyleenialkoholien, jonka kaava on



jossa kaavassa

5 - R on suora tai haarautunut alkyyliradikaali tai fenyyli-
radikaali,

- R' on H tai suora tai haarautunut alkyyliradikaali tai
fenyyli-
radikaali,

10 R:n tai R':n sisältämien hiiliatomien kokonaislukumäärä on
vähintään 9 ja korkeintaan 20, käyttö hydrosilylointireaktion
estoaineena kovettuvissa silikonikoostumuksissa, joissa koos-
tumuksissa on organopiipolymeeriä, jossa on tyydyttymättömiä
olefiinisiä substituentteja, organovetysiloksaanipolymeeriä
ja hydrosilylointikatalyyttiä.

15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä,
että asetyleenialkoholien kiehumapiste on yli 250 °C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, **tunnettu**
siitä, että asetyleenialkoholi valitaan seuraavista:

3-metyyli-1-dodekyn-3-oli,
20 3,7,11-trimetyyli-1-dodekyn-3-oli,
1,1-difenyyli-2-propyn-3-oli,
3-etyyli-6-etyyli-1-nonyl-3-oli,
3-metyyli-1-pentadekyn-3-oli.

25 4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen
käyttö, **tunnettu** siitä, että kovettuvissa koostumuksissa on:

- z = (100-x-y) paino-osaa ainakin yhtä "Si-alkenyli" poly-
diorganosiloksaani perusöljyä (HB "Si-alkenyli"), joka muodos-
tuu suorasta tai syklisestä polydiorganosiloksaanista, joka
on suojattu triorganosiloksaanipääterühmillä, ja mainitut or-

gaaniset radikaalit ovat ryhmiä alkyyli tai sykloalkyyli C_1 - C_{18} , alkenyyli C_2 - C_{20} , alkenyyli(C_3 - C_9)-oksialkeeni(C_2 - C_4), fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista radikaaleista on metyyli-ryhmiä, ainakin 0,1 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmiä, joko identtisiä tai erilaisia, suoraan piihin sidottuja ("Si alkenyyli");

- x paino-osaa ainakin yhtä kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, jossa on funktionaalisia ryhmiä "Si alkenyyli", ($RM^{Si-alkenyyli}$), joka muodostuu ainakin kah-
 10 ta tyyppiä olevista erilaisista siloksiyksiköistä "M" ($R_3SiO_{1/2}$), "Q" (SiO_2) ja/tai "T" ($RSiO_{3/2}$) ja mahdollisesti "D" ($R_2SiO_{2/2}$), ja orgaaniset radikaalit ovat identtisiä tai erilaisia ja esittävät ryhmiä alkyyli tai sykloalkyyli C_1 -
 15 C_{18} , alkenyyli C_2 - C_{20} , alkenyyli(C_3 - C_9)oksialkeeni(C_2 - C_4), ja ainakin 80 mooli-% orgaanisista radikaaleista esittää metyyli-ryhmää, ja mainittu hartsi sisältää ainakin 0,1 mooli-% mainituista alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmistä, joko identtisistä tai erilaisista, sitoutuneina piihin ("Si alke-
 20 nyyli"), ja "M" yksiköiden lukumäärä/"Q" ja/tai "T" yksiköiden lukumäärä on 0,6-1, ja mahdollisten "D" yksiköiden lukumäärä on 0,5-10 per 100 moolia hartsia;

- y paino-osaa ainakin yhtä kiinnitarttumista muuntelevaa hartsia, joka sisältää "SiH" funktionaalisen ryhmän, organo-
 25 vetypolysiloksaani (RM^{SiH}), joka muodostuu ainakin kahdesta erilaisesta siloksiyksikkötyypistä "M" ($R_3Si_{1/2}$ tai $R_2HSiO_{1/2}$), "Q" ja/tai "T" ($RSiO_{3/2}$ tai $HSiO_{3/2}$) ja mahdollisesti "D" ($R_2SiO_{2/2}$ tai $RHSiO_{2/2}$), ja orgaaniset radikaalit R ovat samanlaiset tai erilaiset ja esittävät ryhmiä alkyyli
 30 C_1 - C_{18} , tai fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista radikaaleista esittää metyyli-ryhmää, ja mainittu hartsi sisältää ainakin 0,5 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin ("SiH"), ja yksiköiden "M" lukumäärä/"Q" ja/tai "T" yksiköiden lukumäärä on 0,6-1, ja mahdollisten "D" yksiköiden luku-
 35 määrä on 0,5-10 per 100 moolia hartsia, ja mainitut hartsit

sisältävät alle 10 mooli-%, funktionaalisia silanoliryhmiä; $x:n$ ja $y:n$ arvot ovat sellaiset, että:

- kun $y=0$, x on välillä 0-100
 - kun $x=0$, y on välillä 0-50
- 5 - kun x ja y merkitsevät muuta kuin 0, $x+y$ voi olla jopa 100, mutta x on kuitenkin suurempi tai yhtä suuri kuin y ;
- silloittamisaine (AR^{SiH}), joka muodostuu:
 - ainakin yhdestä divetytetetraorganodisiloksaanista (ARi^{SiH}) ja/tai ainakin yhdestä suorasta tai syklisestä polyorganovetysiloksaanista ($ARii^{SiH}$), joka sisältää 1,6-0,9 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin (SiH) ketjussa, ja orgaaniset radikaalit, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1-C_{18} -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyliiryhmiä;
- 10
- 15 - mahdollisesti seoksena ainakin yhden polyorganovetysiloksaanihartsin ($ARiii^{SiH}$) kanssa, joka muodostuu yksiköistä $R_2HSiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ ja/tai SiO_2 , ja orgaaniset radikaalit R , joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1-C_{18} -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyliiryhmiä;
- 20
- painosuhteessa (ARi^{SiH} ja/tai $ARii^{SiH}$)/($ARiii^{SiH}$), joka voi olla välillä 100/0-1/100;
- katalyyttisesti tehokas määrä hydrosilylointikatalyyttiä (C)
- 25 ja silloittamisainesysteemin (AR^{SiH}) määrä on sellainen, että mainituissa kovettuvissa koostumuksissa on nimenomaan mainitusta silloittamissysteemistä (AR^{SiH}) ja mahdollisesti muuntelevasta hartsista (RM^{SiH}), silloin kun sitä on mukana, peräisin olevien moolien SiH lukumäärä/ Si alkenyyli"
- 30 moolien lukumäärä, jotka ovat peräisin nimenomaan polyorgano-

siloksaaniöljyistä (HB^{"Si alkenyyli"}) ja/tai muuntelevasta hart-
sista (RM^{"Si-alkenyyli"}), suurempi kuin 1.

5 5. Kovettuvien silikonien koostumuksia, joissa on organopii-
polymeeriä, jossa on tyydyttymättömiä olefiinisia substitu-
entteja, organovetysiloksaanipolymeeriä, hydrosilylointikata-
lyyttiä ja jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukaista hydrosi-
lylaation estoaainetta.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukaisia kovettuvien silikonien
koostumuksia, **tunnettuja** siitä, että niissä on:

10 - 1) $z = (100-x-y)$ paino-osaa ainakin yhtä "Si-alkenyyli"
polydiorganosiloksaani perusöljyä (HB^{"Si-alkenyyli"}), joka muo-
dostuu suorasta tai syklisestä polydiorganosiloksaanista, jo-
ka on suojattu triorganosiloksaanipääteryhmillä, ja mainitut
orgaaniset radikaalit ovat ryhmiä alkyyli tai sykloalkyyli
15 C₁-C₁₈, alkenyyli C₂-C₂₀, alkenyyli(C₃-C₉)oksialkeeni(C₂-C₄),
fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista radikaaleista on
metyyliryhmiä, ainakin 0,1 mooli-% mainituista orgaanisista
radikaaleista on alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmiä,
joko identtisiä tai erilaisia, suoraan piihin sidottuja ("Si-
20 alkenyyli");

- 2) x paino-osaa ainakin yhtä kiinnitarttumista muuntelevaa
organopolysiloksaanihartsia, jossa on funktionaalisia ryhmiä
"Si alkenyyli", (RM^{"Si-alkenyyli"}), joka muodostuu ainakin kah-
ta tyyppiä olevista erilaisista siloksiyksiköistä "M"
25 (R₃SiO_{1/2}), "Q" (SiO₂) ja/tai "T" (RSiO_{3/2}) ja mahdollisesti
"D" (R₂SiO_{2/2}), ja orgaaniset radikaalit ovat identtisiä tai
erilaisia ja esittävät ryhmiä alkyyli tai sykloalkyyli C₁-
C₁₈, alkenyyli C₂-C₂₀, alkenyyli(C₃-C₉)oksialkeeni(C₂-C₄), ja
ainakin 80 mooli-% orgaanisista radikaaleista esittää metyy-
30 liryhmää, ja mainittu hartsi sisältää ainakin 0,1 mooli-%
mainituista alkenyyli- tai alkenyylioksialkeeniryhmistä, joko
identtisistä tai erilaisista, sitoutuneina piihin ("Si-
alkenyyli"), ja "M"-yksiköiden lukumäärä/"Q" ja/tai "T" yksi-

köiden lukumäärä on 0,6-1, ja mahdollisten "D" yksiköiden lukumäärä on 0,5-10 per 100 moolia hartsia;

- 3) γ paino-osaa ainakin yhtä kiinnitarttumista muuntelevaa hartsia, joka sisältää "SiH"-funktionaalisen ryhmän, organovetypolysiloksaani (RM^{SiH}), joka muodostuu ainakin kahdesta erilaisesta siloksiyksikkötyypistä "M" ($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ tai $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$), "Q" ja/tai "T" ($\text{RSiO}_{3/2}$ tai $\text{HSiO}_{3/2}$) ja mahdollisesti "D" ($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ tai $\text{RHSiO}_{2/2}$), ja orgaaniset radikaalit R ovat samanlaiset tai erilaiset ja esittävät ryhmiä alkyyli $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, tai fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista radikaaleista esittää metyyli-ryhmää, ja mainittu hartsi sisältää ainakin 0,5 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin ("SiH"), ja yksiköiden "M" lukumäärä/"Q" ja/tai "T"-yksiköiden lukumäärä on 0,6-1, ja mahdollisten "D"-yksiköiden lukumäärä on 0,5-10 per 100 moolia hartsia, ja mainitut hartsit sisältävät alle 10 mooli-% funktionaalisia silanoliryhmiä;

$x:n$ ja $\gamma:n$ arvot ovat sellaiset, että:

- kun $\gamma=0$, x on välillä 0-100
- kun $x=0$, γ on välillä 0-50
- kun x ja γ merkitsevät muuta kuin 0, $x+\gamma$ voi olla jopa 100, mutta x on kuitenkin suurempi tai yhtä suuri kuin γ ;

- 4) silloittamisaine (AR^{SiH}), joka muodostuu:

- 4i) 4ii) ainakin yhdestä divetytetraorganodisiloksaanista (ARi^{SiH}) ja/tai ainakin yhdestä suorasta tai syklistä polyorganovetysiloksaanista (ARii^{SiH}), joka sisältää 1,6 - 0,9 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin ("SiH") ketjussa, ja orgaaniset radikaalit, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyli-ryhmiä;

- 4iii) mahdollisesti seoksena ainakin yhden polyorganove-
tysiloksaanihartsin (AR_{iii}^{SiH}) kanssa, joka muodostuu yksi-
kõistä $R_2HSiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ ja/tai SiO_2 , ja orgaaniset radikaal-
lit R, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1-C_{18} -
alkyyli, fenyyl, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaani-
sista radikaaleista on metyyli-ryhmiä;

painosuhteessa (AR_i^{SiH} ja/tai AR_{ii}^{SiH})/(AR_{iii}^{SiH}), joka
voi olla välillä 100/0-1/100;

- 5) noin 0,1-1 paino-osaa edellä olevaa, kaavan (I) mukaisna
 α -asetyleenialkoholia, joka on määriteltä jossakin patentti-
vaatimuksista 1-3, estoaineena (AI);

- 6) katalyyttisesti tehokas määrä hydrosilylointikatalyyttiä
(C)

- ja silloittamisainesysteemin (AR^{SiH}) määrä on sellainen,
että mainituissa kovettuvissa koostumuksissa on nimenomaan
mainitusta silloittamissysteemistä (AR^{SiH}) ja mahdollisesti
muuntelevasta hartsista (RM^{SiH}), silloin kun sitä on muka-
na, peräisin olevien moolien "SiH" lukumäärä/"Si alkenyyli"
moolien lukumäärä, jotka ovat peräisin nimenomaan polyorgano-
siloksaaniöljystä ($HB^{Si-alkenyyli}$) ja/tai muuntelevasta hart-
sista ($RM^{Si-alkenyyli}$), suurempi kuin 1.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukaiset koostumukset, **tunnetut**
siitä, että ne ovat dispergoituneessa muodossa pinta-aktii-
visten, ei-ionisten aineiden vesiemulsioissa, jotka sisältä-
vät noin 1-3 paino-% pinta-aktiivista ainetta, ja mainittuja
emulsioita käytetään 40-70 paino-osaa 60-30 paino-osaa kohti
silikonipolymeeriä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset koostumukset, **tunnetut**
siitä, että ne sisältävät lisäksi orgaanisten polymeerien la-
tekseja sellaisia määriä, jotka vastaavat painosuhdetta sili-
koni / orgaaninen polymeeri, ilmaistuna kuivina aineina, on
noin 5/95-95/5.

9. Jonkin patettivaatimuksista 6-8 mukaiset koostumukset, **tunnetut** siitä, että silloittamisaine on

- ainakin yhden divetytetraorganodisiloksaanin (ARi^{SiH}) ja/tai ainakin yhden suoran tai syklisen polyorganovetysiloksaanin (ARii^{SiH}), joka sisältää 1,6-0,9 mooli-% vetyatomeja sitoutuneina suoraan piihin (SiH) ketjussa, ja orgaaniset radikaalit, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1 - C_{18} -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyliiryhmiä, ja
- 10 - ainakin yhden polyorganovetysiloksaanihartsin ($\text{ARiii}^{\text{SiH}}$), joka muodostuu yksiköistä $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$, $\text{RSiO}_{3/2}$ ja/tai SiO_2 , ja orgaaniset radikaalit R, joko identtiset tai erilaiset, ovat ryhmiä C_1 - C_{18} -alkyyli, fenyyli, ja ainakin 80 mooli-% mainituista orgaanisista radikaaleista on metyyliiryhmiä,
- 15 seos painosuhteessa (ARi^{SiH} ja/tai ARii^{SiH})/($\text{ARiii}^{\text{SiH}}$), joka voi olla välillä 100/25-25/100.

10. "Komponentti", joka perustuu asetyleenialkoholiin, jonka kaava (I) on määriteltä jossakin vaatimuksista 1-3,, käytettäväksi minkä tahansa patenttivaatimuksista 6-9 mukaisten, keksinnön kohteena olevien kovettuvien koostumusten valmistamiseen, **tunnettu** siitä, että se valitaan ryhmästä, jonka muodostavat "komponentit" joiden aineosat ovat seuraavia:

- a) seos, jossa on estoainetta (AI), "Si-alkenyyli" peruspolydiorganosiloksaaniöljyä ($\text{HB}^{\text{Si-alkenyyli}}$) ja/tai kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "Si-alkenyyli" ($\text{RM}^{\text{Si-alkenyyli}}$), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;
- b) seos, jossa on estoainetta (AI), silloittamisainetta divetytetraorganodisiloksaania (ARi^{SiH}) ja/tai silloittamisainetta, suoraa tai syklistä polyorganovetysiloksaania (ARii^{SiH}) ja/tai polyorganovetysiloksaanihartsia ($\text{ARiii}^{\text{SiH}}$) ja/tai muuntelevaa hartsia, joka sisältää funk-

tionaalisia ryhmiä "SiH" (RM^{SiH}), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

5 - c) seos, jossa on estoainetta (AI), kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "Si-alkenyyli" (RM^{Si-alkenyyli}) ja muuntelevaa hartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "SiH" (RM^{SiH}), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

10 - d) seos, jossa on estoainetta (AI), "Si alkenyyli" polydiorganosiloksaani perusöljyä (HB^{Si alkenyyli}) ja/tai kiinnitarttumista muuntelevaa organopolysiloksaanihartsia, jossa on funktionaalisia ryhmiä "Si-alkenyyli" (RM^{Si alkenyyli}), ja silloittamisainetta divetytetraorganodisiloksaania (ARi^{SiH}) ja/tai silloittamisainetta, suoraa tai syklistä polyorganovetysiloksaania (ARii^{SiH}) ja/tai polyorganovetysiloksaanihartsia (ARiii^{SiH}) ja/tai muuntelevaa hartsia, joka sisältää funktionaalisia ryhmiä "SiH" (RM^{SiH}), joko sellaisenaan tai sellaisinaan tai vesiemulsiossa;

20 - e) mitä tahansa edellä olevista "komponenteista" a)-d), jotka sisältävät lisäksi orgaanisen polymeerin lateksia.

11. Menetelmä, jonka avulla voidaan tehdä tuotteet kiinnitarttumattomiksi pintoihin, joihin ne normaalisti kiinnittyivät, **tunnettu** siitä, että sivellään 0,5-2 g/ mainitun tuotteen päällystettävän pinnan m² koostumusta, joka on minkä tahansa patenttivaatimuksista 5-9 kohteena, ja että silloitetaan mainittu koostumus kuumassa.

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja

PL 1160

00101 Helsinki

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS, IPC7
FI 941964	C08K 5/05, C08L 83/04

TUTKITUT PATENTTILUOKAT (luokitusjärjestelmät ja luokkatiedot)
C08K, C08L, C07C
TUTKIMUKSESSA KÄYTETYT TIETOKANNAT

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot ja tiedot sen olennaisista kohdista	Koskee vaatimuksia
X	DE 1669965 B (DOW CORNING)	
X	EP 497565 A3 (SHIN-ETSU CHEMICAL)	
Jatkaa seuraavalla sivulla ☐		

*) X Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei ole uusi tai ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta.
Y Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu yhdessä.
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu.

O Tullut julkiseksi esitelmän välityksellä, hyväksikäyttämällä tai muutoin muun kuin kirjoituksen avulla.
P Julkaistu ennen hakemuksen tekemispäivää mutta ei ennen aikaisinta etuoikeuspäivää.
T Julkaistu hakemuksen tekemispäivän tai etuoikeuspäivän jälkeen ja valaisee keksinnön periaatetta tai teoreettista taustaa.
E Aikaisempi suomalainen tai Suomea koskeva patentti- tai hyödyllisyysmallihakemus, joka on tullut julkiseksi hakemuksen tekemispäivänä (etuoikeuspäivänä) tai sen jälkeen.
D Julkaisu, joka on mainittu hakemuksessa.
L Julkaisu, joka kyseenalaistaa etuoikeuden, osoittaa toisen julkaisun julkaisupäivämäärän tai johon viitataan jostakin muusta syystä.
& Samaan patenttiperheeseen kuuluva julkaisu.

Lisätietoja liitteessä ☐	
Päiväys	Tutkijainsinööri