

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 773372 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **773372**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.11.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.11.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **04.06.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

03.12.1976 DE 2654893

(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)

2 •August, Peter, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

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

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

Menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi

Förfarande för framställning av fastnande ämnen avvisande beläggningar

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

Menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi. - Förfarande för framställning av fastnande ämnen avvisande beläggningar.

Keksinnön tavoitteena on parantaa menetelmää, jolla valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä levittämällä seoksia, jotka muodostuvat (1) diorganopolysiloksaaneista, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, (3) vinyylisiloksaanin platinakomplekseista ja (4) aineesta, joka hidastaa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen huoneen lämpötilassa, pinnoille, jotka on tarkoitettu tehdä takertuvia aineita hylkiviksi ja tunnetulla tavalla verkostamalla organopolysiloksaanit (1). Tämä parannus muodostuu erityisesti siitä, että keksinnön mukaisesti käytetyt, liuottimia sisältämättömät seokset, jotka sisältävät neljää edellä mainitunlaatuista ainesosaa, ovat kestävämpiä kuin tunnetuissa menetelmissä käytetyt liuottimia sisältämättömät seokset, jotka sisältävät neljää edellä mainitunlaatuista ainesosaa, ja että niistä saadaan mekaanisesti erittäin lujia päällysteitä myös käyttämättä mitään muita aineita. Tämä parannus saadaan aikaan siten, että aineena (4), joka hidastaa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen huoneen lämpötilassa, käytetään ainakin

yhtä orgaanista tai siliko-orgaanista yhdistettä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos.

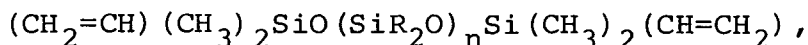
Menetelmät, joilla valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä levittämällä seoksia, jotka koostuvat oleellisesti (1) diorganopolysiloksaaneista, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitse-
vissa yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, (3) vinyylisiloksaanin platinakomplekseista ja (4) aineesta, joka hidastaa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen huoneen lämpötilassa, pinnoille, jotka on tarkoit-
tus tehdä takertuvia aineita hylkiviksi, ja tunnetulla tavalla verkostamalla organopolysiloksaanit (1), ovat jo tunnettuja (vrt. esimerkiksi DOS-julkaisu 2 210 380, julkaistu 21. syyskuuta 1972, hakija: Dow Corning Ltd., Lontoo). Näihin tunnettuihin menetelmiin verrattuna on keksinnön mukaisella menetelmällä erityisenä etuna se, että siinä käytetyt seokset, jotka sisältävät neljää, edellä mainitunlaatuista ainesosaa, ovat kestävämpiä, so. niillä on pidempi käyttöaika, mistä huolimatta ne verkostuvat erittäin nopeasti käytännössä käytetyissä verkostamislämpötiloissa ja niistä saadaan valmistamisensa jälkeen 24 tunnin tai pidemmän ajan kuluttua päällysteitä, jotka hylkivät takertuvia aineita yhtä hyvin tai käytännöllisesti katsoen yhtä hyvin kuin juuri valmistetuista seoksista tehdyt päällysteet.

Edelleen tunnetaan myös menetelmä, jolla valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä levittämällä seoksia, jotka, kuten DOS-julkaisun 2 210 380, ja keksinnön mukaisesti käytetyt seokset ovat ainakin käytännössä liuotinta sisältämättömiä, ja jotka sisältävä (1) diorganopolysiloksaaneja, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitse-
vissa yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja, (3) esimerkiksi platinakompleksia ja kuten myös keksinnön mukaisesti käytetyt seokset aineena (4), joka huoneen lämpötilassa hidastaa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, orgaanista yhdistettä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen

kolmoissidos, esimerkiksi 2-metyyli-2-hydroksibutin-1-olia, (vrt. esimerkiksi DOS-julkaisu 2 427 738, julkaistu 2. tammikuuta 1975, hakija: Shinetsu Chemical Co.). Tähän toiseen tunnettuun menetelmään verrattuna on keksinnön mukaisella menetelmällä erityisenä etuna se, että mekaanisesti erittäin lujia päällysteitä voidaan saada myös käyttämättä mukana organopolysiloksaaneja, jotka sisältävät vain pääteasemissa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vetyatomin /DOS-julkaisun 2 427 738 mukaisten seosten ainesosa (b)/, ja metyylivinyylipolysiloksaania, jossa on vähintään 3 Si-sidottua vinyyliryhmää molekyyliä kohti /DOS-julkaisun 2 427 738 mukaisten seosten ainesosa (c)/, mikä merkitsee pienempää annostelutarvetta.

Keksinnön kohteena on menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi, jossa menetelmässä levitetään seoksia, jotka muodostuvat oleellisesti (1) diorganopolysiloksaaneista, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, (3) vinyylisiloksaanin platinakomplekseista ja (4) aineesta, joka hidastaa huoneen lämpötilassa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, pinnoille, jotka on tarkoitus tehdä takertuvia aineita hylkiviksi ja tunnetulla tavalla verkostetaan organopolysiloksaanit (1), tunnettu siitä, että aineena (4), joka huoneen lämpötilassa hidastaa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, käytetään vähintään yhtä orgaanista tai siliko-orgaanista yhdistettä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos.

Diorganopolysiloksaanit (1), jotka sisältävät pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, ovat parhaiten yhdisteitä, joiden yleiskaava on



jossa R merkitsee samanlaisia tai erilaisia, yhdenarvoisia, alifaattisia monikertasidoksia sisältämättömiä, mahdollisesti substituoituja hiilivetyryhmiä, ja n on sellainen luku, että diorganopolysiloksaanien viskositeetti on 40 - 100 000 cP 25°C:ssa.

Edellä olevan kaavan annetun mukaisen organopolysiloksaaniketjun sisällä eli pitkin sen pituutta voi olla myös muita siloksaaniyksiköitä, mitä tämän laatuissa kaavoissa tavallisesti ei esitetä, diorganopolysiloksaaniyksiköiden eli yleiskaavan SiR_2O mukaisten yksiköiden lisäksi. Esimerkkejä tällaisista muista, useimmiten kuitenkin ainoastaan epäpuhtauksina esiintyvistä siloksaaniyksiköistä ovat yksiköt, joiden kaava on $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ja $\text{SiO}_{4/2}$, jolloin R kulloinkin merkitsee samaa kuin edellä. Tällaisten muiden siloksaaniyksiköiden määrä on parhaiten korkeintaan 10 mooliprosenttia, erityisesti korkeintaan 1 mooliprosentti.

Vinyyliryhmien lisäksi esimerkkejä muista SiC-sidotuista hiilivetyryhmistä diorganopolysiloksaaneista (1) ja siten myös alifaattisia monikertasidoksia sisältämättömistä hiilivetyryhmistä edellä annetuissa kaavoissa ovat alkyyliryhmät, jotka sisältävät 1 - 18 hiiliatomia, kuten metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyyli- ja sek.-butyyli-ryhmä sekä oktadekyyliryhmä; sykloalkyyli-ryhmä, jossa on 5 - 18 hiiliatomia, kuten sykloheksyyli- ja sykloheptyyli-ryhmä sekä metyyli- ja sykloheksyyli-ryhmä; aryyli-ryhmä, kuten fenyyli-ryhmä ja ksenyyli-ryhmä; alkaryyli-ryhmä, kuten tolyyli-ryhmä; ja aralkyyli-ryhmä, kuten bentsyyli- ja beta-fenyylietyyli-ryhmä.

SiC-sidotuista, substituoiduista hiilivetyryhmistä diorganopolysiloksaaneissa (1) ja siten myös alifaattisia monikertasidoksia sisältämättömistä, substituoiduista hiilivetyryhmistä R edellä mainituissa kaavoissa esimerkkejä ovat alifaattisia monikertasidoksia sisältämättömät, halogenoidut hiilivetyryhmät, kuten 3,3,3-trifluoripropyyli-ryhmä ja o,p- ja m-kloorifenyyli-ryhmä.

Jo pelkästään helpomman saatavuutensa vuoksi muiden SiC-sidottujen orgaanisten ryhmien kuin vinyyliryhmien lukumäärästä diorganopolysiloksaaneissa (1) ja siten myös ryhmistä R edellä mainituissa kaavoissa on parhaiten vähintään 50 %, erityisesti vähintään 90 % metyyli-ryhmiä.

Diorganopolysiloksaaneista (1) puhuttaessa kysymys voi olla ainoastaan yhdenlaatuista sekapolymeereistä tai erilaisten sekapolymeerien, joilla on samanlainen polymeroitumisaste, seoksista, tai samanlaisten tai erilaisten polymeerien, joilla on erilainen polymeroitumisaste, seoksista. Kun diorganopolysiloksaanit (1) sisältävät

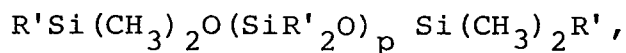
erilaisia diorganosiloksaaniyksiköitä, niin nämä erilaiset yksiköt voivat olla jakaantuneet tilastollisesti (englanniksi: random) tai ne voivat olla polymeerisegmentteinä.

Jos halutaan saada erityisen suuri takertuvia aineita hylkivä vaikutus ja tähän liittyneenä diorganopolysiloksaaneja (1) tulisi olla erityisen helposti saatavissa, erityisesti valmistettaessa elintarvikkeita varten pakkausaineita, ovat suositellusti kaikki muut SiC-sidotut orgaaniset ryhmät kuin vinyyliryhmät diorganopolysiloksaaneissa (1) metyyliiryhmiä. Jos sen sijaan halutaan saada aikaan vähäinen takertuvia aineita hylkivä vaikutus, esimerkiksi valmistettaessa itseliimautuvien etikettien alustoja, niin tämä saavutetaan parhaiten siten, että diorganopolysiloksaanien (1) diorganopolysiloksaaniyksiköistä on 3 - 30 mooliprosenttia, parhaiten 5 - 20 mooliprosenttia difenyylisiloksaaniyksiköitä, kun taas diorganopolysiloksaanien (1) muiden diorganopolysiloksaaniyksiköiden hiilivetyryhmien lukumäärästä vähintään 50 % on metyyliiryhmiä. Mitä suurempi on difenyylisiloksaaniyksiköiden osuus, sitä vähäisempi on takertuviin aineisiin kohdistuva hyljintä.

Diorganopolysiloksaanin (1) viskositeetti on parhaiten 40 - 10 000 cP 25°C:ssa, parhaiten 50 - 5000 cP 25°C:ssa.

Organopolysiloksaaneina (2), jotka sisältävät vähintään kolme Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti, voidaan keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttää myös niitä samoja, vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältäviä organopolysiloksaaneja, kun kaikissa tähän mennessä tunnetuissa menetelmissä, joissa valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältävistä diorganopolysiloksaaneista, vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, ja katalyyteistä, jotka suorittavat Si-sidotun vedyn liittämisen vinyyliryhmiin.

Vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävissä organopolysiloksaaneissa (2) ovat bivalenssit, jotka eivät ole tyydytetyt vety- ja siloksaanihappiatomeilla, tyydytetyt parhaiten metyyli-, etyyli- ja/tai fenyyli-ryhmillä. Nämä organopolysiloksaanit (2) ovat parhaiten yhdisteitä, joiden yleiskaava on



jossa R' merkitsee vetyä tai metyyli-, etyyli- ja/tai fenyyli-ryhmää edellyttäen, että yhteen Si-atomiin on sitoutunut vain yksi vety-atomi, jokaisessa SiR'₂O-yksikössä on keskimäärin vähintään 0,2 Si-sidottua vetyatomia ja luonnollisesti että molekyyliä kohti on vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia ja p on sellainen kokonaisluku, että organopolysiloksaanien (2) viskositeetti on 4 - 130 cP.

Si-sidottujen vetyatomien määrä on parhaiten 0,2 - 1,6 painoprosenttia, erityisesti 1,03 - 1,46 painoprosenttia, laskettuna organopolysiloksaanien (2) painosta.

Esimerkkejä edellä mainitun kaavan mukaisista organopolysiloksaaneista (2) ovat erityisesti dimetyylivetysiloksaani-, metyylivetysiloksaani-, dimetyylisiloksaani- ja trimetyylisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, trimetyylisiloksaani-, dimetyylivetysiloksaani- ja metyylivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, trimetyylisiloksaani-, dimetyylisiloksaani- ja metyylivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, metyylivetysiloksaani- ja trimetyylisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, metyylivetysiloksaani-, difenyyli-siloksaani- ja trimetyylisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, metyylivetysiloksaani-, dimetyylivetysiloksaani- ja difenyyli-siloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, metyylivetysiloksaani-, fenyyli-metyylisiloksaani-, trimetyylisiloksaani- ja/tai dimetyylivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit, metyylivetysiloksaani-, dimetyylisiloksaani-, difenyyli-siloksaani-, trimetyylisiloksaani- ja/tai dimetyylivetysiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit sekä dimetyylivetysiloksaani-, trimetyylisiloksaani-, fenyylivetysiloksaani-, dimetyylisiloksaani ja/tai fenyyli-metyylisiloksaaniyksiköiden sekapolymeraatit.

Organopolysiloksaaneissa (2) ovat kuitenkin parhaiten kaikki bi-valenssit, jotka eivät ole tyydytetyt vety- ja siloksaanihappiatomeilla, tyydytetyt metyyli-ryhmillä. Tämä tarkoittaa sitä, että edellä annetussa organopolysiloksaanin (2) kaavassa, kun R' ei ole vety, jokainen R' tarkoittaa metyyli-ryhmää.

Organopolysiloksaanien (2), myös edellä mainitunlaatuisten organopolysiloksaanien (2) valmistusmenetelmä sekä diorganopolysiloksaanien (1) valmistusmenetelmät ovat yleisesti tunnettuja.

Myös erilaisten organopolysiloksaanien (2) seoksia voidaan käyttää. Voidaan käyttää kuitenkin myös yhdenlaatuista organopolysiloksaania (2).

Organopolysiloksaania (2) käytetään parhaiten 0,5 - 3 grammaekvi-valenttia Si-sidottua vetyä grammamoolia kohti Si-sidottuja vinyyliryhmiä diorganopolysiloksaaneissa (1).

Keksinnön puitteissa käytetyt vinyylisiloksaanin platinakompleksit (3) voivat olla sellaisia, että ne sisältävät odotettavissa olevan määrän epäorgaanista halogeenia tai eivät sisällä näin paljon. Tällöin voi siis kyseessä olla esimerkiksi platina(IV)-kloorihapon ja 1,3-divinyyli-1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaanin klooripitoinen reaktiotuote. Tämän laatuksen reaktiotuotteen valmistus on kuvattu yksityiskohtaisesti USA-patenttijulkaisussa 3 419 593, patentoitu 31. joulukuuta 1968, hakija: D.N. Willing, Dow Corning Corporation, joka vastaa ranskalaista patenttijulkaisua 1 480 409, joka on julkaistu Bulletin officiel de la Propriété Industrielle julkaisussa 12. toukokuuta 1967, hakija: Dow Corning Corporation. Vinyylisiloksaaniin halogeenipitoisesta platinakompleksista on edelleen esimerkkinä tuote, joka on valmistettu sekoittamalla keskenään 0,2 g PtCl_4 5 ml:ssa vedetöntä etanolia ja 113,6 g dimetyylipolysiloksaania, jossa pääteasemassa sijaitsevana yksiköinä on vinyylidimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 1 100 cP 23°C:ssa, ja tislaamalla etanoli pois 30°C:ssa ja paineessa 0,2 mm Hg (abs.). Erityisen sopivia ovat kuitenkin vinyylisiloksaanin platinakompleksit, jotka eivät sisällä halogeenia, esimerkiksi platina(IV)-kloorihapon ja 1,3-divinyyli-1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaanin reaktiotuote, josta halogeeni on poistettu reaktion aikana tai sen jälkeen. Vinyylisiloksaanin platinakomplekseja, jotka eivät sisällä halogeenia ja jotka siten ovat erityisen suositeltuja keksinnön puitteissa, on kuvattu perusteellisesti esimerkiksi USA-patentissa 3 715 334, patentoitu 6. helmikuuta 1973, hakija B.D. Karstedt, General Electric Company, vastaten ranskalaista kuulutusjulkaisua 2 016 946, julkaistu: 15 toukokuuta 1970, hakija General Electric Company.

Vinyylisiloksaanin platinakompleksia (3) käytetään parhaiten 1 - 100 paino-ppm (paino-osia miljoonaa paino-osaa kohti), erityisesti 40 - 60 paino-ppm laskettuna platinana kaiken käytetyn organopiiyhdisteen kokonaispainosta.

Keksinnön mukaisesti käytetyt aineet (4), jotka hidastavat huoneen lämpötilassa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, ovat parhaiten sellaisia orgaanisia tai piiorgaanisia yhdisteitä (piiorgaanisia yhdisteitä kutsutaan myös orgaanisiksi piiyhdisteiksi), joiden kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja joissa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos ja jotka eivät sisällä typpi- ja fosforiatomeja eikä karbo-nyyliryhmiä, jotka ovat alfa-asemassa hiiliatomiin, josta alifaattinen kolmoissidos lähtee, nähden, merkapto- ja karboksyyli-ryhmiä.

Suositteluisista aineista (4) ovat esimerkkejä erityisesti 2-metyyli-3-butin-2-oli ja etinyylisykloheksanoli, edelleen butin-2, 2-metyyli-but-1-en-3-in / $\text{CH}_2\equiv\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_3$ /, fenyyliasetyleeni, fenyyli-*trans*-3-propin(1)-yylioksi)-silaani, 2,5-dimetyyli-3-heksin-2,5-dioli ja 3,5-dimetyyli-1-heksin-3-oli.

Orgaaniset tai piiorgaaniset yhdisteet, joiden kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja joissa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos, ovat jo tunnettuja aineina, jotka hidastavat Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen (vrt. esimerkiksi englantilainen patentti 1 141 868, julkaistu 5. helmikuuta 1968, hakija: Dow Corning Corporation, joka vastaa ranskalaista patenttijulkaisua 1 528 464, julkaisuus tehty tunnetuksi julkaisussa Bulletin officiel de la Propriété industrielle, 7. kesäkuuta 1968, hakija: Dow Corning Corporation).

Keksinnön mukaisesti aineina, jotka hidastavat huoneen lämpötilassa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, käytettyjä orgaanisia tai piiorgaanisia yhdisteitä, joiden kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja joissa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos, käytetään tarkoituksenmukaisesti vähintään 2 mooli $\text{-C}\equiv\text{C-}$ platina-gramma-atomia kohti. Tätä ainetta on parhaiten 0,1 - 0,8 painoprosenttia laskettuna käytettyjen organopiyyhdisteiden kokonaispainosta.

Tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytetyllä ilmaisulla "seoksia, jotka muodostuvat oleellisesti (1).....", tarkoitetaan, että keksinnön mukaisesti käytetyt seokset muodostuvat vähintään 98-painoprosenttisesti (1) diorganopolysiloksaaneista, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun

vinyyliiryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, (3) vinyyliisiloksaanin platinakomplekseista ja (4) orgaanisesta tai piiorgaanisesta yhdisteestä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos, eli ne eivät sisällä erityisesti vettä ja liuottimia enempää kuin mitä liuotinta on mahdollisesti käytetty platinakompleksien laimennusaineena.

Ainesosien (1), (2), (3) ja (4) keskinäinen sekoitusjärjestys ei ole tosin ratkaiseva, mutta käytännön kannalta on osoittautunut sopivaksi lisätä viimeiseksi muiden ainesosien seokseen ainesosa (2) eli Si-sidottua vetyä sisältävä organopolysiloksaani.

Seoksen, joka muodostuu oleellisesti (1) diorganopolysiloksaaneista, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliiryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, (3) vinyyliisiloksaanin platinakomplekseista ja (4) vähintään yhdestä orgaanisesta tai piiorgaanisesta yhdisteestä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos, levittäminen pinnalle, joka tehdään takertuvia aineita hylkiväksi, voi tapahtua mielivaltaisella, nestemäisistä aineista olevien päällysteiden valmistamiseen sopivilla ja monesti käytetyillä tavoilla, esimerkiksi upottamalla, sivelemällä, kaatamalla, huuhtelemalla, valssaamalla, painamalla, esimerkiksi offsetgravur-päällystyslaitteen avulla, terä- tai kaapeli-päällystämällä, mukaanlukien Mayer-sauvalla (englanniksi: Meyer-Rod) tai ilmaharjan avulla. Jos levittäminen tapahtuu offsetgravur-päällystyslaitteella, esimerkiksi rasterivalssi-systeemillä, niin takertuvia aineita hylkiväksi tehtävä pinta voi kulkea nopeammin kuin muotosylinteri.

Takertuvia aineita hylkiväksi tehtävät pinnat, jotka käsitellään keksinnön mukaisesti, voivat olla mielivaltaisten, huoneen lämpötilassa ja paineessa 760 mm Hg (abs.) kiinteiden aineiden pintoja. Esimerkkejä tämän laatuista pinnoista ovat pinnat paperista, puusta, korkista, muovikalvoista, luonnonkuiduista tai synteetti-

sistä kuiduista tehty kudottu tai kutomaton kangas, keraamiset esineet, lasi, metallit, polyetyleenillä päällystetty paperi ja pahvista, mukaanlukien asbestista oleva pinta. Paperina voidaan käyttää huonompia paperilaatuja, kuten imukykyisiä papereita, mukaanlukien käsittelmätöntä voimapaperia, so. voimapaperia, jota ei ole esikäsitelty kemikaaleilla ja/tai polymeerisillä luonnonaineilla ja jonka paino on on $60 - 150 \text{ g/m}^2$, liimamattomia papereita, papereita, joiden jauhatuserä on alhainen, puupitoisia papereita, satinoimattomia tai kalanteroimattomia papereita, papereita, jotka ovat toiselta puolelta sileitä, koska niiden valmistuksessa on käytetty kuivaussyylinteriä ilman muita toimenpiteitä ja joita sen vuoksi kutsutaan toiselta puolen konesileiksi papereiksi", päällystämättömiä papereita tai paperijätteistä valmistettuja papereita eli nk. jätepapereita. Keksinnön mukaisesti käsiteltävä paperi voi luonnollisesti olla myös korkealaatuista paperia, kuten imukyvyltään alhaisia papereita, liimattuja papereita, papereita, joiden jauhatuserä on korkea, puuttomia papereita, kalanteroituja tai satinoituja papereita, pergamiinipapereita, pergamentoituja papereita tai esipäällystettyjä papereita. Myös pahvit voivat olla hyvä- tai huonolaatuja.

Tunnetulla tavalla tapahtuva diorganopolysiloksaanin (1) verkostaminen voidaan myös keksinnön mukaisessa menetelmässä suorittaa samalla tavoin kuin tähän mennessä tunnetuissa menetelmissä, joissa valmistetaan takertuvia aineita hylkiviä päällysteitä pääteasemassa sijaitseviin yksiköihin Si-sidottuja vinyyliryhmiä sisältävistä diorganopolysiloksaaneista, vähintään 3 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. Jotta välttyttäisiin takertuvia aineita hylkiväski tehtävien päällysteiden vahingoittumiselta, lämmitettäessä vältetään parhaiten lämpötiloja yli 250°C . Lämpötilat ovat suositellusti $100 - 220^{\circ}\text{C}$. 3 - 180 sekuntia riittää useimmiten täydelliseen verkostumiseen.

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, sillä voidaan varustaa itseliimautuvien nauhojen tai itseliimautuvien kalvojen takasivut tai itseliimautuvien etikettien kirjoitetut sivut. Keksinnön mukainen menetelmä sopii myös pakkausmateriaalien valmistamiseen, kuten pakkausmateriaaleissa, jotka on tehty paperista, pahvirasioista, metallifolioista ja kuiduista, esimerkiksi pahvista, muovista, puusta tai raudasta ja jotka on tarkoitettu takertuvien aineiden, kuten liimojen, takertuvien elintarvikkeiden, esimerkiksi kakkujen, hunajan, makeisten ja lihan, bitumin, asfaltin, rasvattujen metalliosien ja raakakumin säilyttämiseen ja/tai kuljettamiseen. Eräs esimerkki keksinnön mukaisen menetelmän käytöstä on alustojen, jotka on tarkoitettu tartunta-kerrosten siirtämiseen, valmistaminen nk. "siirto-menetelmässä".

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

Seuraavissa esimerkeissä käytetty vinyylisiloksaanin platinakompleksien ja laimentimen seos valmistettiin seuraavasti:

Seokseen, joka sisälsi 10 paino-osaa $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 paino-osaa 1,3-divinyyli-1,1,3,3-tetrametyylidiloksaania ja 50 paino-osaa etanolia, lisättiin 20 paino-osaa natriumbikarbonaattia. Seosta kuumennettiin 30 minuuttia refluksoiden ja samalla sekoittaen, minkä jälkeen sen annettiin seistä 15 tuntia ja suodatettiin. Suodoksesta tislattiin noin 12 mm Hg (abs.) paineessa haihtuvat ainesosat. Jäännöksenä saatiin 17 paino-osaa nestettä, joka liuotettiin bentseeniin. Liuos suodatettiin ja bentseeni tislattiin suodoksesta. Jäännöksen kanssa sekoitettiin laimentimena sellainen määrä dimetyylipolysiloksaania, joka sisältää pääteasemassa olevina yksiköinä vinyylidimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 1400 cP 23°C:ssa, että seos sisältää 1 painoprosentti platinaa alkuaineena laskettuna.

Esimerkki 1

100 osan kanssa dimetyylipolysiloksaania, joka sisältää päätease-massa sijaitsevana yksiköinä vinyylidimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 270 cP 25°C:ssa, sekoitetaan ensin 0,25 osaa 2-metyyli-3-butin-2-olia, sen jälkeen 0,25 osaa vinyylisiloksaanin platinakompleksin ja laimentimen seosta, jonka valmistus kuvattiin edellä, ja lopuksi 2 osaa sekapolymeraattia, joka sisältää 4 mooliprosenttia trimetyylisiloksaani-, 72 mooliprosenttia metyyllivetysiloksaani- ja 24 mooliprosenttia dimetyylisiloksaaniyksiköitä ja jonka viskositeetti on 50 cP 25°C:ssa ja joka sisältää 0,36 % Si-sidottua vetyä. Näin saatua seosta levitetään seuraavassa taulukossa 1 annettujen aikojen jälkeen lasisauvan avulla noin 6 - 8 g/m² imukyvyltään huonon paperin päälle. Dimetyylipolysiloksaanin verkostamiseksi riiputetaan näin päällystettyä paperia 120-asteisessa tai 150-asteisessa kiertoilmauunissa. 120°C:ssa on päällystys 20 sekunnin kuluttua kulutuskestävä, 150°C:ssa päällystys on 10 sekunnin kuluttua kulutuskestävä, kun päällystysseos levitettiin valmistuksensa jälkeen 0 - 6 tunnin kuluttua. 120°C:ssa päällystys on myös suhteellisen lyhyen ajan, noin 25 sekuntia, jälkeen kulutuskestävä, 150°C:ssa päällystys on 12 sekunnin kuluttua kulutuskestävä, kun päällystysseoksen levittäminen suoritettiin 24 tunnin kuluttua valmistuksesta.

Päällystetyn paperin päälle asetetaan itseliimautuva (englanniksi: pressure sensitive) liimanauha ("Tesafilm", Beiersdorf AG, Hampuri, Saksa-BRD; sana "Tesa" on rekisteröity tavaramerkki), jonka leveys on 2 cm, ja sitä painetaan kumitelalla 15 kp/cm² voimalla. Lämmitetään 24 tuntia 70°C:ssa kuormituksen ollessa 20 p/cm², jäähdytetään 20°C:een ja liimanauha vedetään irti 180° kulmassa nopeudessa 30 cm/minuutti. Mitataan voima, joka tarvitaan tähän irtivetämiseen ja sitä kutsutaan seuraavissa taulukoissa "erotusvoimaksi". Jäännösliimausvoimalla tarkoitetaan sitä liimanauhan liimausvoimaa, joka saatiin ennen tämän nauhan painamista päällystetyn paperin päälle ja jonka perusarvoksi on asetettu 100 %.

Taulukko 1

Seoksen valmistamisen ja paperille levittämisen välinen aika tuntia	Erotusvoima P/cm	Jäännöслиiamausvoima %
0	2	100
1	3	89
2	3	83
3	2	88
4	2	93
5	3	89
6	3	98
24	1	86

Esimerkki 2

a) 100 osan kanssa dimetyylipolysiloksaania, joka sisältää vinyyli-dimetyylisiloksaaniyksiköitä pääteasemassa olevina yksiköinä ja jonka viskositeetti oli noin 560 cP 25°C:ssa, sekoitetaan ensin 0,3 osaa sulatettua etinyylisyksoheksanolia, sen jälkeen 0,4 osaa vinyylisiloksaanin platinakompleksin ja laimentimen seosta, jonka valmistus on kuvattu edellä, ja lopuksi 3 osaa esimerkissä 1 kuvattua, Si-sidottua vetyä sisältävää organopolysiloksaania. 250 g näin saatua seosta kierrätetään hammasrataspumpun avulla tehon ollessa 60 l tunnissa. Tunnin välein määritetään seoksen viskositeetti 25°C:ssa ja aika, joka tarvitaan kiertoilmauunissa 150°C:ssa siihen, että saadaan seoksesta, jota on levitetty lasisauvan avulla satinoidun paperin päälle noin 8 g/m², kulutuskestävä päällyste, eli verkostumisaika 150°C:ssa:

Taulukko 2

Pumppausaika tuntia	Pumpun teho	Viskositeetti cP	Verkostumisaika 150°C:ssa sekunti
0	0	554,4	8
1	240 kertaa	545	8
2	480 "	582	8
3	720 "	566	8
4	960 "	583	8
5	1200 "	593	8
6	1440 "	598	8
7	1680 "	602	8

Tämän esimerkin tulokset osoittavat, että keksinnön mukaiset seokset kestävät ennen verkostamistaan myös suuria mekaanisia rasituksia.

b) Seosta, jonka valmistus on edellä kuvattu kohdassa a), levitetään rasterivalssi-systeemin avulla offset-menetelmässä jatkuvatoimisessa laitoksessa imukyvyltään huonon paperin, jolla on suuri pintakiilto, päälle 1,0 - 1,4 g/m², ja verkostetaan kuivauskanavassa seuraavassa taulukossa annetuissa lämpötiloissa ja aikoina. Erotusvoima ja jäännöслиimausvoima määritettiin esimerkin 1 mukaisesti.

Verkostuslämpötila °C	Verkostumisaika sekuntia	Erotusvoima p/cm	Jäännöслиimaus- voima, %
100	60	2	93
110	40	2	95
120	16	2	98
130	13,7	2	90
140	10,6	1	98
150	8	1	95
160	6	1	86
180	4,2	2	78
200	3,2	2	80

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 kuvattu menettely toistetaan sillä muutoksella, että siinä käytetyn imukyvyltään huonon paperin asemesta päällystetään polyetyleenillä päällystetty paperi ja 67 g/m^2 painoinen pergamiinipaperi. Päällyste on kulutuskestävä myös näillä sileillä alustoilla, sen mekaaninen lujuus on siis suuri, vaikka ei käytetty lainkaan organopolysiloksaania, jossa on vain pääteasemissa sijaitsevilla yksiköissä Si-sidottua vetyä, eikä metyyllivinyylipolysiloksaania, jossa on vähintään 3 Si-sidottua vinyyliryhmää molekyyliä kohti. Määrittämällä esimerkin 1 mukaisesti erotusvoima ja jäännöслиiimausvoima saadaan seuraavat arvot:

	Erotusvoima p/cm	Jäännöслиiimausvoima %
Polyetyleenillä päällystetty paperi	6	80
Pergamiinipaperi	9	85

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä takertuvia aineita hylkivien päällysteiden valmistamiseksi, jossa menetelmässä levitetään seoksia, jotka muodostuvat oleellisesti (1) diorganopolysiloksaaneista, jotka sisältävät pääteasemassa sijaitsevilla yksiköissä kussakin yhden Si-sidotun vinyyliryhmän ja jotka muutoin eivät sisällä alifaattisia monikertasidoksia, (2) vähintään 3 Si-sidottua vetyatomia molekyyliä kohti sisältävistä organopolysiloksaaneista, (3) vinyylisiloksaanin platina-komplekseista ja (4) aineesta, joka hidastaa huoneen lämpötilassa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, pinnoille, jotka tehdään takertuvia aineita hylkiviksi, ja tunnetulla tavalla verkostetaan organopolysiloksaanit (1), t u n n e t t u siitä, että aineena (4), joka huoneen lämpötilassa hidastaa Si-sidotun vedyn liittymistä alifaattiseen monikertasidokseen, käytetään vähintään yhtä orgaanista tai piiorgaanista yhdistettä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena yhdisteenä, jonka kiehumispiste on vähintään 25°C paineessa 760 mm Hg (abs.) ja jossa on vähintään yksi alifaattinen kolmoissidos, käytetään 2-metyyli-3-butin-2-olia ja/tai etinyylisykloheksanolia.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av fastnande ämnen avvisande beläggningar, i vilket förfarande utbreddes kompositioner, vilka väsentligt bildas av (1) diorganopolysiloxaner, vilka innehåller i de i ändapositionen placerade enheterna var en Si-bunden vinylgrupp och vilka annars innehåller inga alifatiska multipelbindningar, (2) av organopolysiloxaner, vilka innehåller åtminstone 3 Si-bundna väteatomer, (3) av vinyloxidens platinkomplexer och (4) av ämne, som gör förenanden av Si-bundet väte med den alifatiska multipelbindningen långsammare vid rumtemperaturen, på ytorna, vilka gör avvisande av fastnande ämnen, och medels känt sätt nätes organopolysiloxaner (1), k ä n n e t e c k n a t därav, att som ämnet (4) som vid rumtemperatur gör förenanden av Si-bundet väte med den alifatiska multipelbindningen långsammare, användes åtminstone en organisk eller Si-organisk förening, vars kokpunkt är åtminstone 25°C i trycket 760 mm Hg (abs.) och som uppvisar åtminstone en alifatisk trippelbindning.

2. Förfarandet enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som den organiska föreningen, vars kokpunkt är åtminstone 25°C i trycket 760 mm Hg (abs.) och som uppvisar åtminstone en alifatisk trippelbindning, användes 2-metyl-3-butin-2-ol och/eller etinylcyklohexanol.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland K 1669965 (LOBg 47/00)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

5.10.82 Eeliki Kärntinen

Allekirjoitus