NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **301019** (13) B1

(51) Int Cl^6 C 08 G 77/20, 77/50

Patentstyret

(21) Søknadsnr	922772	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	14.07.92		
(24) Løpedag	14.07.92	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	18.01.93	(30) Prioritet	15.07.91, DE, 4123423
(45) Meddelt dato	01.09.97		

(73) Patenthaver Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München, DE
(72) Oppfinner Christian Herzig, Taching, DE
Bernward Deubzer, Burghausen, DE
David Huettner, Tecumseh, MI, US
(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, 0306 OSLO

(54) Benevnelse **Fornettbare blandinger som inneholder siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper, slike siloxankopolymerer, og anvendelse av blandingene**

(56) Anførte publikasjoner EP A1 414938

(57) Sammendrag

Siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper inneholder
(a) siloxanenheter med formelen

$$R_aSi(OR^1)_bO_{\frac{4-(a+b)}{2}} \qquad (I),$$

(b) minst én siloxanenhet pr. molekyl og med formelen

$$AR_cSiO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (II)$$

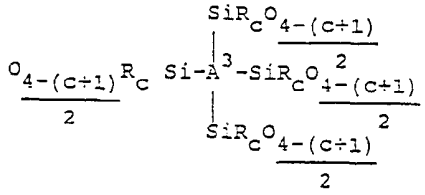
og
(c) gjennomsnittlig minst én enhet pr. molekyl og valgt fra gruppen av enheter med formlene

$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_cSi\text{-}A^1\text{-}SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (III),$$

$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_cSi\text{-}A^2\text{-}SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (IV) \text{ og}$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}}$$



(V),

hvori R, R^1, A, A^1, A^2, A^3, a, b og c har den i krav 1 angitte betydning.

En fremgangsmåte for fremstilling av siloxankopolymerer, fornettbare blandinger som inneholder slike siloxankopolymerer og anvendelse av slike blandinger for fremstilling av overtrekk som avviser klebrige stoffer, er også krevet.

Oppfinnelsen angår siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper. Dessuten angår oppfinnelsen fornettbare blandinger som inneholder siloxankopolymer som oppviser alkenylgrupper, organopolysiloxan som oppviser Si-bundne hydrogenatomer, og katalysator, og anvendelse av blandingene for fremstilling av overtrekk som avviser klebrige stoffer.

Fornettbare blandinger som inneholder organopolysiloxan som oppviser Si-bundne vinylgrupper, organopolysiloxan som oppviser Si-bundne hydrogenatomer, og katalysator som befordrer tilleiring av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding, er kjent fra US patent nr. 3445420 og britisk patent nr. 1374792.

I US patent nr. 4347346, US patent nr. 4476166 og US patent nr. 4504645 er det beskrevet at i fornettbare blandinger for fremstilling av overtrekk som avviser klebestoff. kan foruten organopolysiloxan med Si-bundne vinylgrupper også organopolysiloxan med andre alkenylgrupper, som Si-bundne allyl-, butenyl- eller pentenylgrupper, anvendes.

Fra US patent nr. 4609574 er fornettbare blandinger for fremstilling av overtrekk for avvisning av klebestoff kjente som inneholder organopolysiloxan med høyere alkenylgrupper, som Si-bundne hexenylgrupper. Organopolysiloxanene som inneholder høyere alkenylgrupper blir da vanligvis fremstilt ved en flertrinnsprosess fra de tilsvarende silaner ved omsetning av α, ω-dien i stort overskudd med silan med Si-bundet hydrogen og ved påfølgende hydrolyse av disse silaner og likevektsinnstilling av disse silaner med organopolysiloxaner.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper og som kan fremstilles ved en enkel fremgangsmåte, idet fremgangsmåten også muliggjør å innføre mer enn én alkenylgruppe på et Si-atom, og hvor organopolysiloxanene som oppviser Si-bundne hydrogenatomer, fornettes hurtig i nærvær av katalysator som befordrer tilleiring av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding. Dessuten tas det ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe fornettbare blandinger som er egnede for fremstilling av overtrekk som avviser klebrige stoffer. Denne oppgave

løses ved hjelp av den foreliggende oppfinnelse.

Oppfinnelsen angår fornettbare blandinger som er kjennetegnet ved at de inneholder

(A) siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper og inneholder

(a) siloxanenheter med formel

$$R_aSi(OR^1)_bO_{\frac{4-(a+b)}{2}} \qquad (I),$$

hvori R betyr de samme eller forskjellige, eventuelt halogenerte hydrocarbonradikaler med 1-18 carbonatomer pr. radikal,
R^1 betyr de samme eller forskjellige alkylgrupper med 1-4 carbonatomer pr. radikal som kan være substituert med et ether-oxygenatom, og
a er 0, 1, 2 eller 3,
b er 0, 1, 2 eller 3,
og summen av a + b er ikke større enn 3,

(b) minst én siloxanenhet pr. molekyl og med formelen

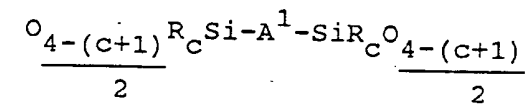
$$AR_cSiO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (II),$$

idet R har den betydning som ovenfor er blitt angitt for denne,
c er 0, 1 eller 2,
A betyr et radikal med formelen

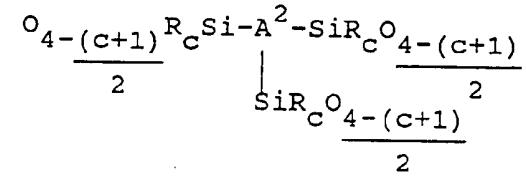
$$-CH_2CHR^3-R^2(CR^3=CH_2)_{x-1}$$

hvori R^2 betyr et toverdig, treverdig eller fireverdig hydrocarbonradikal med 1-25 carbonatomer pr. radikal,
R^3 betyr et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer pr. radikal, og
x betyr 2, 3 eller 4,
og

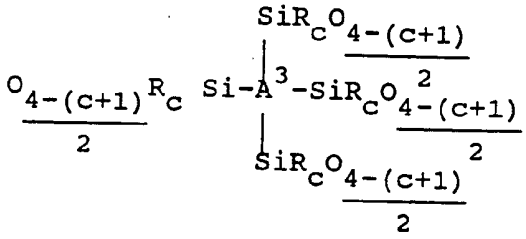
(c) gjennomsnittlig minst én enhet pr. molekyl valgt fra gruppen av enheter med formlene



(III),



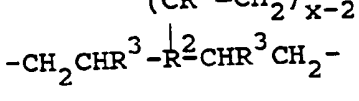
(IV) og



(V),

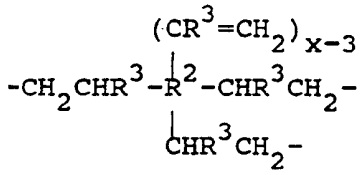
idet R og c har den for disse ovenfor angitte betydning,

A^1 betyr et radikal med formelen

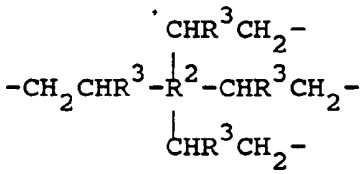


hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning,

A^2 betyr et radikal med formelen



hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig hydrocarbonradikal, og
A^3 betyr et radikal med formelen



hvori R^2 og R^3 har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig eller treverdig hydrocarbonradikal, med det forbehold at siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper, har en viskositet på høyst 5000000 mPa·s ved 35 °C og gjennomsnittlig minst to alkenylgrupper pr. molekyl med formelen

$$-CR^3=CH_2,$$

hvori R^3 har den for denne ovenfor angitte betydning,

(B) organopolysiloxaner som oppviser Si-bundne hydrogenatomer,

(C) katalysatorer som befordrer tilleiring av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding, og eventuelt

(D) inhibitorer.

I blandingene ifølge oppfinnelsen er som (A) siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper slike foretrukne som inneholder

(a) siloxanenheter med formelen

R_2SiO (I') ,

(b) gjennomsnittlig mer enn én siloxanenhet pr. molekyl og med formelen

$AR_2SiO_{1/2}$ (II') og

(c) gjennomsnittlig minst én enhet pr. molekyl og og valgt fra gruppen av enheter med formlene

$O_{1/2}R_2Si-A^1-SiR_2O_{1/2}$ (III') og

$$O_{1/2}R_2Si-A^2(SiR_2O_{1/2})-SiR_2O_{1/2} \quad (IV')\ ,$$

hvori R betyr de samme eller forskjellige, eventuelt halogenerte, hydrocarbonradikaler med 1-18 carbonatomer pr. radikal,

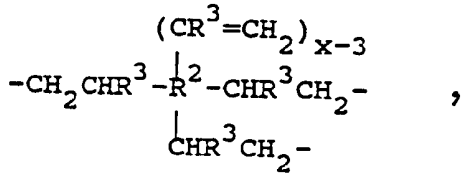
A betyr et radikal med formelen

$-CH_2CHR^3-R^2(CHR^3=CH_2)_{x-1}$

hvori R^2 betyr et toverdig, treverdig eller fireverdig hydrocarbonradikal med 1 - 25 carbonatomer pr. radikal,
R^3 betyr et hydrogenatom eller et alkylradikal med 1 - 6 carbonatomer pr. radikal, og
x betyr 2, 3 eller 4,
A^1 betyr et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3-R^2(CR^3=CH_2)_{x-2}-CHR^3CH_2- \ ,$$

hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, og
A^2 betyr et radikal med formelen



hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig hydrocarbonradikal,
med det forbehold at

siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper, har en viskositet på høyst 500000 mPa . s ved 25 °C og gjennomsnittlig minst to alkenylgrupper pr. molekyl med formelen

$$-CR^3=CH_2,$$

hvori R^3 har den for denne ovenfor angitte betydning.

Det er spesielt foretrukket at siloxankopolymerene som inneholder alkenylgruppene, gjennomsnittlig har minst to siloxanenheter med formelen (II') pr. molekyl.

Siloxankopolymerene (A) som oppviser alkenylgrupper kan fremstilles ved at en organisk forbindelse som oppviser minst to alifatiske dobbeltbindinger og som har den generelle formel (1)

$$R^2(CR^3=CH_2)_x,$$

hvori R^2 betyr et toverdig, treverdig eller fireverdig hydrocarbonradikal med 1-25 carbonatomer pr. radikal,
R^3 betyr et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-6 carbonatomer pr. radikal, og
x betyr 2, 3 eller 4,
omsettes med organopolysiloxan (2) med gjennomsnittlig mer enn ett Si-bundet hydrogenatom pr. molekyl i nærvær av en katalysator (3) som befordrer tilleiring av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding, idet det anvendte forhold mellom alifatisk dobbeltbinding i den organiske forbindelse (1) og Si-bundet hydrogen i organopolysiloxanet (2) er 1,5:1-20:1, med det forbehold at omsetningen av et dien med formelen

$$CH_2=CH-(CH_2)_a,-CH=CH_2$$

med et organopolysiloxan med formelen

$$HR'_2SiO-[R'_2SiO]_{b'}-SiR'_2H$$

hvori R', a' og b' har den for disse tidligere angitte betydning, i nærvær av katalysatoren (3) er utelukket, og eventuelt blir siloxankopolymeren som oppviser alkenylgrupper og som er blitt erholdt på denne måte, ekvilibrert med organopolysiloxan (4) valgt fra gruppen bestående av lineære organopolysiloxaner som oppviser endestående triorganopolysiloxygrupper, lineære organopolysiloxaner som oppviser endestående hydroxylgrupper, sykliske organopolysiloxaner og blandingspolymerisater av diorganosilxan- og monoorganosiloxanenheter.

Ved fremgangsmåten blir fortrinnsvis siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper og som gjennomsnittlig har minst 1,5 alkenylgrupper pr. molekyl med formelen

$$-CR^3=CH_2 ,$$

fortrinnsvis minst to alkenylgrupper pr. molekyl med formelen

$$-CR^3=CH_2 ,$$

hvori R^3 har den for denne ovenfor angitte betydning, oppnådd.

Siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen som oppviser alkenylgrupper, har fortrinnsvis en viskositet av 5-500000 mPa · s ved 25°C, fortrinnsvis 10-10000 mPa · s ved 25°C. I siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen som oppviser alkenylgrupper, er siloxanblokkene forbundet med hverandre via hydrocarbongrupper, og av dette fås en hydrocarbon-siloxan-blokkstruktur. Fortrinnsvis utgjør summen av hydrocarbongruppene A, A^1, A^2 og A^3 i siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper, 0,1-70, fortrinnsvis 1-10, vekt%, hele tiden basert på den samlede vekt av siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper.

Polyaddisjonsprosessen for fremstilling av siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen fører nødvendigvis til en polymerfordeling hva gjelder såvel siloxan- som hydrocarbonblokkene. Et slikt "polyaddukt" inneholder vanligvis også oligomerer som også inneholder addukter, som bare består av én

siloxanblokk og to hydrocarbonblokker.

Eksempler på radikaler R er alkylgrupper, som methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, 1-n-butyl-, 2-n-butyl-, isobutyl-, tert. butyl-, n-pentyl, isopentyl, neopentyl- og tert. pentylgruppen, hexylgrupper som n-hexylgruppen, heptylgrupper som n-heptylgruppen, octylgrupper som n-octylgruppen og isooctylgrupper som 2,2,4-trimethylpentylgruppen, nonylgrupper som n-nonylgruppen, decylgrupper som n-decylgruppen, dodecylgrupper som n-dodecylgruppen, octadecylgrupper som n-octadecylgruppen, cycloalkylgrupper som cyclopentyl-,cyclohexyl-, cycloheptylgrupper og methylcyclohexylgrupper, arylgrupper som fenyl-, nafthyl-, anthryl- og fenanthrylgruppen, alkarylgrupper som o-, m- og p-tolylgrupper, xylylgrupper og ethylfenylgrupper og aralkylgrupper, som benzylgruppen, α-fenylethylgruppen og β-fenylethylgruppen. Methylgruppen er foretrukken.

Eksempler på halogenerte radikaler R er halogenalkylgrupper som 3,3,3-trifluor-n-propylgruppen, 2,2,2,2',2',2'-hexafluorisopropylgruppen, heptafluorisopropylgruppen og halogenarylgrupper som o-, m- og p-klorfenylgruppen.

Eksempler på alkylgrupper R^1 er methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, 1-n-butyl-, 2-n-butyl-, isobutyl- og tert. butylgruppen. Methyl- og ethylgruppen er foretrukket. Eksempler på alkylgrupper R^1 som er substituert med et etheroxygenatom, er methoxyethyl- og ethoxyethylgruppen.

Eksempler på alkylgrupper R^3 er methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, 1-n-butyl-, 2-n-butyl-, isobutyl-, tert. butyl-, n-pentyl-, isopentyl-, neopentyl- og tert. pentylgruppen og hexylgrupper, som n-hexylgruppen. R^3 er fortrinnsvis et hydrogenatom.

Eksempler på organiske forbindelser (1) som oppviser minst to alifatiske dobbeltbindinger og som anvendes ved utførelsen av fremgangsmåten for fremstilling av siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen er

1,5-hexadien
1,7-oktadien,
1,9-dekadien,
1,11-dodekadien,

1,13-tetradekadien,
3,5-dimethyl-1,6-heptadien,
3,5-dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadien,
1,2,4-trivinylcyclohexan,
1,3,5-trivinylcyclohexan,
1,4-divinylbenzen og
1,2,3,4-tetravinylcyclobutan,
idet 1,2,4-trivinylcyclohexan og 1,5-hexadien er foretrukne.

Eksempler på radikalet R^2 er derfor slike med formelen

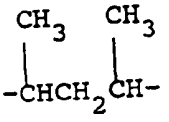
$-(CH_2)_2-$

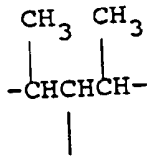
$-(CH_2)_4-$

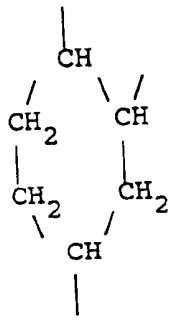
$-(CH_2)_6-$

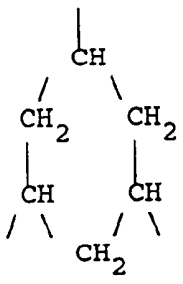
$-(CH_2)_8-$

$-(CH_2)_{10}-$

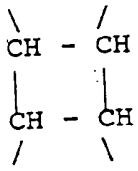




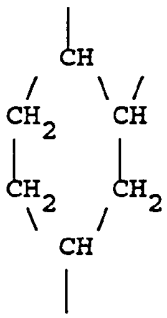




$-C_6H_4-$ og



idet radikalene med formelen



og

$$-(CH_2)_4-$$

er foretrukne.

Fortrinnsvis inneholder organopolysiloxanene (2) som anvendes ved utførelsen av fremgangsmåten, gjennomsnittlig minst 1,5 Si-bundne hydrogenatomer, fortrinnsvis minst 2 Si-bundne hydrogenatomer, pr. molekyl.

Organopolysiloxanene (2) som anvendes ved utførelsen av fremgangsmåten, inneholder spesielt foretrukket 2-4 Si-bundne hydrogenatomer pr. molekyl.

Ved fremgangsmåten kan en form for organopolysiloxan (2) eller forskjellige former for organopolysiloxan (2) anvendes. Organopolysiloxanene (2) er også fremstillingsbetingede blandinger, dvs. at for eksempel inneholder organopolysiloxaner med 2 Si-bundne hydrogenatomer pr. molekyl også organopolysiloxaner med bare ett Si-bundet hydrogenatom pr. molekyl.

Fortrinnsvis blir som organopolysiloxaner (2) slike anvendt som har den generelle formel

$$H_eR_fSiO_{\frac{4-(e+f)}{2}} \qquad (VI),$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning,
e er 0 eller 1, gjennomsnittlig 0,005-1,0,
f er 0, 1, 2 eller 3, gjennomsnittlig 1,0-2,0, og
summen e+f er ikke større enn 3 ved utførelsen av fremgangsmåten.

Fortrinnsvis blir som organopolysiloxaner (2) slike anvendt ved utførelsen av fremgangsmåten som har den generelle formel

$$H_dR_{3-d}SiO(SiR_2O)_o(SiRHO)_pSiR_{3-d}H_d \qquad (VII),$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning,
d er 0 eller 1,
o er 0 eller et heltall fra 1 til 1000, og
p er 0 eller et heltall fra 1 til 6.

Organopolysiloxanene (2) har fortrinnsvis en viskositet av 0,5-20000, fortrinnsvis 5-1000, mPas · s ved 25°C.

Foretrukne eksempler på organopolysiloxaner med formelen (VII) er blandingspolymerisater av dimethylhydrogensiloxan-og dimethylsiloxanenheter, blandingspolymerisater av dimethylhydrogensiloxan-, dimethylsiloxan-, og methylhydrogensiloxanenheter, blandingspolymerisater av trimethylsiloxan- og methylhydrogensiloxanenheter og blandingspolymerisater av trimethylsiloxan-, dimethylsiloxan- og methylhydrogensiloxanenheter.

Foruten de foretrukne eksempler kan også slike organopolysiloxaner (2) anvendes som i tillegg inneholder inntil 20 mol% SiO_2-enheter og/eller inntil 40 mol% $RSiO_{3/2}$-enheter, som methylsiloxan- og/eller fenylsiloxanenheter. Dersom disse organopolysiloxaner (2) anvendes sammen med en organisk forbindelse (1) med x = 2, fås kopolymerer hvor forgreningen

ligger i siloxanblokken.

Fremgangsmåter for fremstilling av organopolysiloxaner med minst to Si-bundne hydrogenatomer pr. molekyl, også av slike av den foretrukne type, er generelt kjente.

Den organiske forbindelse (1) blir ved utførelsen av fremgangsmåten anvendt i slike mengder at det i den organiske forbindelse (1) foreligger alifatisk dobbeltbinding i forhold til Si-bundet hydrogen i organopolysiloxanet (2) av 1,5:1-20:1, mer foretrukket 1,5:1-10:1, og spesielt foretrukket 1,5:1-5:1.

Som katalysatorer (3) som befordrer tilleiringen av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding, kan også ved utførelsen av fremgangsmåten de samme katalysatorer anvendes som også hittil har kunnet anvendes for å befordre tilleiringen av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding. For katalysatorene (3) dreier det seg fortrinnsvis om et metall fra platinametallgruppen eller om en forbindelse eller et kompleks fra platinametallgruppen. Eksempler på slike katalysatorer er metallisk og finfordelt platina som kan befinne seg på bærere, som siliciumdioxyd, aluminiumoxyd eller aktivkull, forbindelser eller komplekser av platina, som platinahalogenider, f.eks. $PtCl_4$, $H_2PtCl_6*6H_2O$, $Na_2PtCl_4*4H_2O$, platina-olefinkomplekser, platina-alkoholkomplekser, platina-alkoholatkomplekser, platina-etherkomplekser, platina-aldehydkomplekser, platina-ketonkomplekser, innbefattende omsetningsprodukter av $H_2PtCl_6*6H_2O$ og cyclohexanon, platina-vinylsiloxankomplekser, som platina-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplekser med eller uten innhold av påvisbart uorganisk bundet halogen, bis-(gamma-picolin)-platinadiklorid, trimethylendipyridinplatinadiklorid, dicyclopentadienplatinadiklorid, dimethylsulfoxydethylenplatina-(II)-diklorid, cyclooctadienplatinadiklorid, norbornadienplatinadiklorid, gamma-picolin-platinadiklorid, cyclopentadienplatinadiklorid såvel som omsetningsprodukter av platinatetraklorid med olefin og primært amin eller sekundært amin eller primært og sekundært amin ifølge US patent nr. 4292434, såsom omsetningsproduktet av i 1-octen oppløst platinatetraklorid med sek. butylamin, eller ammoniumplatinakomplekser ifølge EP-B

110370.

Katalysatoren (3) blir fortrinnsvis anvendt i en mengde av 0,5-1000 ppm (vektdeler pr. million vektdel), fortrinnsvis i en mengde av 2-50 ppm, hver gang beregnet som elementært platina og basert på den samlede vekt av organisk forbindelse (1) og organopolysiloxan (2).

Fremgangsmåten blir fortrinnsvis utført ved det omgivende atmosfæretrykk, dvs. ved ca. 1020 hPa (abs), men den kan også utføres ved høyere eller lavere trykk. Den blir dessuten fortrinnsvis utført ved en temperatur av 50-150°C, mer foretrukket 80-120°C. Da den organiske forbindelse (1) som oppviser minst to alifatiske dobbeltbindinger, f.eks. 1,2,4-trivinylcyclohexan, er tilbøyelig til å polymerisere ved høyere temperaturer, kan ved fremgangsmåten radikalinhibitorer, som 4-methoxyfenol, 2,6-bis(tert.butyl)-4-methylfenol, fenothiazin, hydrokinon eller brenzkatekin samtidig anvendes. Radikalinhibitorene blir da fortrinnsvis anvendt i en mengde av 10-500 ppm, basert på den samlede vekt av organisk forbindelse (1) og organopolysiloxan (2).

Ved fremgangsmåten kan inerte, organiske løsningsmidler samtidig anvendes selv om den samtidige anvendelse av inerte, organiske løsningsmidler ikke er foretrukket. Eksempler på inerte, organiske løsningsmidler er toluen, xylen, oktanisomerer, butylacetat, 1,2-dimethoxyetan, tetrahydrofuran og cyclohexan.

Fra siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper og som er blitt fremstilt ved den beskrevne fremgangsmåte, blir fortrinnsvis overskudd av organisk forbindelse (1) såvel som eventuelt samtidig anvendt inert, organisk løsningsmiddel fjernet ved destillasjon.

Siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper og som er blitt fremstilt ved den beskrevne fremgangsmåte, blir eventuelt likevektsinnstilt (ekvilibrert) med organopolysiloxan (4).

Som organopolysiloxaner (4) blir fortrinnsvis slike anvendt som er valgt fra gruppen bestående av lineære organopolysiloxaner som oppviser endestående triorganosiloxygrupper og som har formelen

$$R_3SiO(SiR_2O)_rSiR_3,$$

hvorved R har den for denne ovenfor angitte betydning og r er 0 eller et helt tall med en verdi fra 1 til 1500, lineært organopolysiloxan som oppviser endestående hydroxylgrupper og som har formelen

$$HOSiR_2O)_sH \ ,$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning og s er et helt tall med en verdi fra 1 til 1500, cykliske organosiloxaner med formelen

$$(R_2SiO)_t,$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning og t er et helt tall fra 3 til 12,
og blandingspolymerisater av enheter med formelen

$$R_2SiO \text{ og } RSiO_{3/2} \ ,$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning.

Mengdeforholdet for det ved den eventuelt gjennomførte likevektsinnstilling anvendte organopolysiloxan (4) og siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper, blir bare bestemt ved den ønskede andel av alkenylgruppene i de ved den eventuelt gjennomførte likevektsinnstilling dannede organopolysiloxankopolymerer og ved den ønskede midlere kjedelengde.

Ved den eventuelt gjennomførte likevektsinnstiling blir fortrinnsvis basiske katalysatorer som befordrer likevektsinnstillingen, anvendt. Eksempler på slike katalysatorer er alkalihydroxyder, som natriumhydroxyd og kaliumhydroxyd, trimethylbenzylammoniumhydroxyd og tetramethylammoniumhydroxyd. Alkalihydroxyder er foretrukket. Alkalihydroxyd blir fortrinnsvis anvendt i mengder på fra 50 til 10 000 ppm (= vektdeler pr. million vektdeler), spesielt 500 - 2000 ppm, hver gang basert på den samlede vekt av et siloxankopolymer som oppviser alkenylgrupper, og anvendt organopolysiloxan (4). Anvendelsen av sure likevektsinnstillingskatalysatorer er riktignok mulig, men ikke foretrukket.

Den eventuelt gjennomførte likevektsinnstilling blir fortrinnsvis utført ved 100 - 150° C og ved det omgivende atmosfæretrykk, dvs. ved ca. 1020 hPa (abs.). Om ønsket kan

imidlertid også høyere og lavere trykk anvendes. Likevektsinnstillingen blir fortrinnsvis utført i 5 - 20 vekt%, basert på den samlede vekt av anvendt siloxankopolymer som oppviser alkenylgrupper, og av anvendt organopolysiloxan (4) i med vann ikke-blandbart løsningsmiddel, som toluen. Før opparbeidelsen av blandingen erholdt ved likevektsinnstillingen kan katalysatoren gjøres uvirksom.

Fremgangsmåten kan utføres satsvis, halvkontinuerlig eller fullkontinuerlig.

Siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen som oppviser alkenylgrupper, kan på lignende måte som organopolysiloxanene som oppviser Si-bundne vinylgrupper, fornettes med organopolysiloxan som oppviser med Si bundet hydrogen, i nærvær av hydrosilyleringskatalysatorer. Dessuten kan siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen som oppviser alkenylgrupper, også fornettes med organiske polymerer som oppviser mercaptogrupper.

Siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen som oppviser alkenylgrupper, blir anvendt i fornettbare blandinger som inneholder

(a) siloxankopolymer som oppviser alkenylgrupper,
(b) organopolysiloxan som oppviser Si-bundne hydrogenatomer, og
(c) katalysator som befordrer tilleiringen av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding.

De fornettbare blandinger som inneholder siloxankopolymerene ifølge oppfinnelsen, blir fortrinnsvis anvendt for overtrykk som avviser klebrige stoffer, f.eks. for fremstilling av skillepapir.

Fremstillingen av de selvklebende materialer som er forbundet med skillepapiret, utføres i overensstemmelse med off-lineprosessen eller in-lineprosessen. Ved off-lineprosessen blir silikonblandingen påført på papiret og fornettet og derpå blir i et derpå følgende trinn, vanligvis etter at skillepapiret er blitt viklet opp på en rull og etter at rullen er blitt lagret, en klebestoffilm som for eksempel ligger på et etikettfasepapir, påført på det belagte papir, og sammensetningen blir deretter sammenpresset. Ved in-lineprosessen blir silikonblandingen påført på papiret og

fornettet, silikonovertrekket blir belagt med klebestoffet, etikettfasepapiret blir deretter påført på klebestoffet, og sammenstillingen blir til slutt sammenpresset. Ved in-lineprosessen viste det seg at klebestoffet, spesielt dersom dette var et akrylklebestoff, forbinder seg med silikonovertrekket på skillepapiret dersom klebestoffet kort tid etter fornettingen av silikonblandingen påføres på skillepapiret som er blitt belagt med silikonblandingen. Denne binding mellom silikonovertrekket og klebestoffet iakttas når organopolysiloxaner som oppviser vinylgruppen fornettes med organopolysiloxaner som oppviser Si-bundne hydrogenatomer, ved fremstillingen av overtrekkene.

Ved anvendelsen av blandingene ifølge oppfinnelsen for fremstilling av skillepapir oppstår denne binding mellom silikonovertrekket og klebestoffet, f.eks. akrylklebestoff, ikke ved in-lineprosessen.

For blandingene ifølge oppfinnelsen kan én type av siloxankopolymer (A) eller forskjellige typer av siloxankopolymer (A) anvendes.

Som bestanddel (A) blir fortrinnsvis siloxankopolymerer som inneholder enheter med formelen (I), (II) og minst én enhet med formelen (III), (IV) eller (V), fortrinnsvis som inneholder enheter av formelen (I'), (II') og minst én enhet med formelen (III') eller (IV'), anvendt.

Som bestanddel (B) kan for blandingene ifølge oppfinnelsen også de samme organopolysiloxaner som oppviser Si-bundne hydrogenatomer anvendes som har kunnet anvendes for alle hittil kjente blandinger av organopolysiloxan som oppviser vinylgrupper, organopolysiloxan som oppviser Si-bundne hydrogenatomer, og katalysatorer som befordrer tilleiringen av Si-bundet hydrogen til en alifatisk dobbeltbinding.

Fortrinnsvis inneholder organopolysiloxanene (B) minst 3 Si-bundne hydrogenatomer.

Som bestanddel (B) blir fortrinnsvis organopolysiloxaner med formelen (VI), spesielt slike med formelen

$$H_gR_{3-g}SiO(SiR_2O)_k(SiRHO)_1SiR_{3-g}H_g \qquad (VIII)$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning,

g er 0 eller 1,
k er 0 eller et helt tall fra 1 til 100, og
l er 0 eller et helt tall fra 1 til 100,
anvendt.

Eksempler på organopolysiloxaner (B) er spesielt blandingspolymerisater av dimethylhydrogensiloxan-, methylhydrogensiloxan-, dimethylsiloxan- og trimethylsiloxanenheter, blandingspolymerisater av trimethylsiloxan-, dimethylhydrogensiloxan- og methylhydrogensiloxanenheter, blandingspolymerisater av trimethylsiloxan-, dimethylsiloxan- og methylhydrogensiloxanenheter, blandingspolymerisater av methylhydrogensiloxan- og trimethylsiloxanenheter, blandingspolymerisater av methylhydrogensiloxan-, difenylsiloxan- og trimethylsiloxanenheter, blandingspolymerisater av methylhydrogensiloxan-, dimethylhydrogensiloxan- og difenylsiloxanheter, blandingspolymerisater av methylhydrogensiloxan-, fenylmethylsiloxan-, trimethylsiloxan- og/eller dimethylhydrogensiloxanenheter, blandingspolymerisater av methylhydrogensiloxan-, dimethylsiloxan-, difenylsiloxan-, trimethylsiloxan- og/eller dimethylhydrogensiloxanenheter, såvel som blandingspolymerisater av dimethylhydrogensiloxan-, trimethylsiloxan-, fenylhydrogensiloxan-, dimethylsiloxan- og/eller fenylmethylsiloxanenheter.

Fremgangsmåter for fremstilling av organopolysiloxaner (B), også av slike organopolysiloxaner (B) som er av den foretrukne type, er generelt kjent.

Organopolysiloxan (B) blir fortrinnsvis anvendt i en mengde av 0,5 - 6, spesielt 1 - 3, gramatom Si-bundet hydrogen pr. mol alkenylgruppe $-CR^3=CH_2$ i siloxankopolymerene (A) som oppviser alkenylgrupper.

Som katalysator (C) som befordrer innleiringen av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding kan også for blandingene ifølge oppfinnelsen de samme katalysatorer anvendes som også har kunnet anvendes for befordring av fornettingen for de hittil kjente blandinger for fornetting av organopolysiloxaner som inneholder alifatiske dobbeltbindinger, med forbindelser som inneholder Si-bundet hydrogen. Som bestanddel (C) blir fortrinnsvis de ovennevnte katalysatorer (3) anvendt.

Katalysatoren (C) blir fortrinnsvis anvendt i en mengde av 5 - 500 ppm, spesielt 10 - 200 ppm, hver gang beregnet som elementært platinametall og basert på den samlede vekt av siloxankopolymeren (A) og organopolysiloxanet (B).

Eksempler på ytterligere bestanddeler som samtidig kan anvendes for blandingene ifølge oppfinnelsen, er midler som ved romtemperatur forsinker tilleiringen av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding, såkalte inhibitorer ( ), midler for innstilling av skillekraften, løsningsmidler, vedhengningsformidlere og pigmenter.

Som inhibitorer (D) kan også for blandingene ifølge oppfinnelsen alle inhibitorer anvendes som også hittil har kunnet anvendes for det samme formål. Eksempler på inhibitorer er 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, benztriazol, dialkylformamid, alkylthioureaer, methylethylketoxim, organiske eller siliciumorganiske forbindelser med et kokepunkt av minst 25° C ved 1012 mbar (abs.) og med minst én alifatisk trippelbinding ifølge US-patent nr. 3 445 420, såsom 1-ethinylcyclohexan-1-ol, 2-methyl-3-butin-2-ol, 3-methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-dimethyl-3-hexin-2,5-diol og 3,5-dimethyl-1-hexin-3-ol, inhibitorer ifølge US-patent nr. 2 476 166, såsom en blanding av diallylmaleinat og vinylacetat, og inhibitorer ifølge US-patent nr. 4 504 645, såsom maleinsyremonoester.

Fortrinnsvis blir inhibitoren (D) anvendt i en mengde av 0,001 - 10 vekt%, basert på den samlede vekt av siloxankopolymerene (A) og organopolysiloxanene (B).

Eksempler på midler for å regulere skillekraften for overtrekk som avviser klebrige stoffer og som er blitt fremstilt med blandingene ifølge oppfinnelsen, er silikonharpikser av enheter av formelen

$$R^4(CH_3)_2SiO_{1/2} \quad \text{og} \quad SiO_2 \ ,$$

såkalte MQ-harpikser, hvori R^4 er et hydrogenatom, en methylgruppe, en vinylgruppe eller et radikal A (A har den for denne ovenfor angitte betydning), og enhetene med formelen $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ kan være samme eller forskjellige. Forholdet mellom enheter med formelen $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ og enheter med formelen SiO_2 er fortrinnsvis 0,6 til 2. Silikonharpiksene

blir fortrinnsvis anvendt i en mengde av 5 - 80 vekt%, basert på den samlede vekt av siloxankopolymerene (A) og organopolysiloxanene (B).

Løsningsmidlene som eventuelt samtidig anvendes for blandingene ifølge oppfinnelsen, kan være de samme løsningsmidler som har kunnet anvendes for de hittil kjente blandinger som organopolysiloxaner som oppviser Si-bundne vinylgrupper, organopolysiloxaner som oppviser Si-bundet hydrogen, og katalysatorer som befordrer tilleiringen av Si-bundet hydrogen til den alifatiske dobbeltbinding. Eksempler på slike løsningsmidler er bensiner, f.eks. alkanblandinger med et kokeområde fra 80 til 110° C ved 1012 mbar (abs.), n-heptan, benzen, toluen og xylener, halogenerte alkaner med 1 - 6 carbonatomer, som methylenklorid, triklorethylen og perklorethylen, ethere, som di-n-butylether, estere, som ethylacetat, og ketoner, som methylethylketon og cyclohexanon.

Dersom organiske løsningsmidler samtidig anvendes, er det gunstig å anvende disse i mengder av 10 - 95 vekt%, basert på vekten av siloxankopolymerene (A) som oppviser alkenylgrupper.

Rekkefølgen ved blandingen av bestanddelene (A), (B), (C) og eventuelt (D) er riktignok ikke av avgjørende betydning, men i praksis har det vist seg egnet å tilsette bestanddelen (C), dvs. katalysatoren, til slutt til blandingen av de andre bestanddeler.

Fornettingen av blandingene ifølge oppfinnelsen skjer fortrinnsvis ved 50 - 150° C. En fordel ved blandingene ifølge oppfinnelsen er at en hurtig fornetting oppnås allerede ved lave temperaturer. Som energikilder for fornettingen ved oppvarming blir fortrinnsvis ovner, f.eks. sirkulasjonsluftskap, varmekanaler, oppvarmede valser, oppvarmede plater eller varmestråler innen infrarødtområdet anvendt.

Blandingene ifølge oppfinnelsen kan også foruten ved oppvarming fornettes ved bestråling med ultrafiolett lys eller ved bestråling med UV- og IR-lys. Som ultrafiolett lys blir vanligvis et slikt med en bølgelengde på 253,7 nm anvendt. I handelen finnes flere lamper som utsender ultrafiolett lys med en bølgelengde av 200 - 400 nm, og som foretrukket

emitterer ultrafiolett lys med en bølgelengde på 253,7 nm.

Påføringen av blandingen ifølge oppfinnelsen på overflatene som skal gjøres avvisende overfor klebrige stoffer, kan finne sted på en hvilken som helst måte som er egnet og utstrakt kjent for fremstilling av overtrekk av flytende stoffer, f.eks. ved neddykking, påstrykning, støping, påsprøyting, påvalsing, trykking, f.eks. ved hjelp av en offset-gravyr-overtrekksanordning, kniv- og sjaberbelegning eller ved hjelp av en luftbørste.

For overflatene som skal gjøres avvisende overfor klebrige stoffer og som kan behandles innenfor omfanget av den foreliggende oppfinnelse, kan det dreie seg om overflater av hvilke som helst faste stoffer ved romtemperatur og 1012 mbar (abs.). Eksempler på slike overflater er overflater av papir, tre, kork og plastfolier, f.eks. polyethylenfolier eller polypropylenfolier, vevet og uvevet stoff av naturlige eller syntetiske fibre eller glassfibre, keramiske gjenstander, glass, metaller, papir belagt med polyethylen, og papp, innbefattende slike av asbest. For det ovennevnte polyethylen kan det imidlertid hver gang dreie seg om høy-,middel- eller lavtrykks-polyethylen. For papir kan det dreie seg om mindreverdige papirkvaliteter, som sugedyktig papir, omfattende rått, dvs. ikke med kjemikalier og/eller polymere naturstoffer forbehandlet, kraftpapir med en vekt av 60 - 150 g/m^2, ulimt papir, papir med lav malegrad, treholdig papir, ikke satinert eller ikke kalandrert papir, papir som ved anvendelse av en tørkeglittsylinder ved fremstillingen av papiret uten ytterligere omfattende forholdsregler er glatt på én side og av den grunn kan betegnes som "ensidig maskinglatt papir", ubestrøket papir eller papir fremstilt av papiravfall, dvs. såkalt avfallspapir. For papiret som skal behandles ifølge oppfinnelsen, kan det imidlertid også selvfølgelig dreie seg om høyverdige papirkvaliteter, som lite sugedyktig papir, limt papir, papir med høy malegrad, trefritt papir, kalandrert eller satinert papir, pergamentpapir, pergamentisert papir eller forhåndsbestrøket papir. Også pappen kan være høy- eller mindreverdig.

Blandingene ifølge oppfinnelsen egner seg for eksempel for fremstilling av skille-, dekk- og medløperpapir, innbefattende medløperpapir som anvendes ved fremstilling av f.eks. støpe- eller dekorfolier eller av skumstoffer, innbefattende slike av polyurethan. Blandingene ifølge oppfinnelsen egner seg dessuten for eksempel for fremstilling av skille-, dekk- og medløperpapp, -folier, og -stoffer, for utrusting av ryggsidene til selvklebende bånd eller selvklebende folier eller av de med skrivetegn forsynte sider av selvklebende etiketter. Blandingene ifølge oppfinnelsen egner seg også for utrusting av forpakningsmaterialer, som f.eks. av papir, pappesker, metallfolier og fat, f.eks. papp, plast, tre eller jern, som henholdsvis er beregent for lagring og/eller transport av klebrig gods, som klebestoffer, klebrige matvarer, f.eks. kaker, honning, karameller og kjøtt, bitumen, asfalt, fettede materialer og rågummi. Et ytterligere eksempel på anvendelsen av blandingene ifølge oppfinnelsen er utrusting av bærere for overføring av heftklebesjikt ved såkalte "overføringsprosesser".

Blandingene ifølge oppfinnelsen egner seg for fremstilling av de selvklebende materialer som er forbundet med skillepapiret, såvel ved off-lineprosessen som ved in-line-prosessen.

Eksempel 1

330 g av et blandingspolymerisat av trimethylsiloxan-, dimethylsiloxan- og hydrogenmethylsiloxanenheter med en viskositet av 90 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C, som inneholder 0,2 g Si-bundet hydrogen, blandes med 33 g (0,4 mol) 1,5-hexadien og 4 mg platina i form av en oppløsning av $H_2PtCl_6 * H_2O$ i isopropanol. Etter 2 timer ved 60° C og 2 ytterligere timer ved 80° C, hele tiden under nitrogenatmosfære, er ca. 99 % av de Si-bundne hydrogenatomer for blandingspolymerisatet blitt omsatt. Råproduktet blir oppkonsentrert ved 80° C og ca. 5 hPa, og 335 g av en klar olje med viskositeten 190 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C fåes. I overensstemmelse med fremstillingen består kopolymeren av siloxanblokker som er substituert med Si-bundne 5-hexenylgrupper (A) og forbundet via C_6-alkylengrupper (A^1). Kopolymeren inneholder 4 vekt% av hydrocarbongruppene A og A^1, basert

på kopolymerens samlede vekt. Kopolymeren har et jodtall (= tall som angir hvor mange g jod som bindes av 100 g stoff) på 9,9.

Eksempel 2

Arbeidsmåten ifølge eksempel 1 gjentas, med den forandring at 425 g av blandingspolymerisatet med en viskositet av 94 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og 0,047 vekt% Si-bundet hydrogen anvendes istedenfor 330 g av blandingspolymerisatet med en viskositet av 90 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og at 34,5 g 1,9-dekadien anvendes istedenfor 33 g 1,5-hexadien. 430 g av en kopolymer med en viskositet av 20 000 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og et jodtall på 7,52 fåes. I overensstemmelse med fremstillingen består kopolymeren av siloxanblokker som er substituert med Si-bundne 9-decenylgrupper og forbundet via C_{10}-alkylengrupper.

Eksempel 3

67 g 1,2,4-trivinylcyclohexan (overensstemmende med 1,2 val C=C) blandes med 20 mg 4-methoxyfenol og 5 mg platina i form av en oppløsning av platinatetraklorid i 1-octen. I løpet av 5 timer blir 906 g av et α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxan som inneholder 0,35 g Si-bundet hydrogen, dråpevis tilsatt ved 100° C og under nitrogenatmosfære. Etter ytterligere 3 timer er 99 % av α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxanets Si-bundne hydrogenatomer blitt omsatt, og råproduktet oppkonsentreres ved 100° C og 2 hPa. 910 g av en kopolymer med en viskositet av 416 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og et jodtall på 11,0 fåes. Kopolymeren inneholder dimethylpolysiloxanblokker som er forbundet med hverandre via cykliske hydrocarbongrupper (A^1, A^2), og endestående siloxanenheter som oppviser Si-bundne β-(divinylcyclohexyl)-ethylgrupper (A). Kopolymeren inneholder 4 vekt% hydrocarbongrupper A, A^1 og A^2, basert på kopolymerens samlede vekt.

Eksempel 4

40 g (0,25 mol) 1,13-tetradekadien blandes med 2,5 mg platina i form av en oppløsning av platinatetraklorid i 1-octen. 555 g av et α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxan som inneholder

0,23 g Si-bundet hydrogen, blir dråpevis tilsatt til blandingen under nitrogenatmosfære og ved 80° C. Etter 3 timer er ca. 98 % av α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxanets Si-bundne hydrogenatomer blitt omsatt. Flyktige bestanddeler blir fjernet ved 120° C og 10^{-2} hPa. 570 g av en kopolymer med en viskositet av 331 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C, en gjennomsnittlig molekylvekt av ca. 9000 og et jodtall på 5,64 fåes. Den lineære kopolymer består av dimethylpolysiloxanblokker som via C_{14}-alkylengrupper (A^1) er forbundet med hverandre, og oppviser endestående Si-bundne 13-tetradecenylgrupper (A). Kopolymeren inneholder 6 vekt% hydrogencarbongrupper A og A^1, basert på kopolymerens samlede vekt.

Eksempel 5

252 g 1,2,4-trivinylcyclohexan (tilsvarende 4,5 val C=C) blandes med 25 mg 4-methoxyfenol og 3 mg platina i form av en oppløsning av platinatetraklorid i 1,3-divinyltetramethyldisiloxan. I løpet av 2 timer blir 81 g 1,1,3,3-tetramethyldisiloxan dråpevis tilsatt ved 100° C under nitrogenatmosfære. Etter ytterligere 5 timer er 99,5 % av 1,1,3,3-tetramethyldisiloxanets Si-bundne hydrogenatomer blitt omsatt. De flyktige bestanddeler fjernes ved 100° C og 2 hPa. 220 g av en klar lysegul olje med en viskositet på 121 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og et jodtall på 174 fåes. Kopolymeren inneholder tetramethyldisiloxanenheter som via cykliske hydrocarbongrupper (A^1, A^2) er forbundet med hverandre og oppviser endestående siloxanenheter, dvs. de Si-bundne β-(divinylcyclohexyl)-ethylgrupper (A). Kopolymeren inneholder 65 vekt% hydrocarbongrupper A, A^1 og A^2, basert på kopolymerens samlede vekt.

Eksempel 6

223 g 1,2,4-trivinylcyclohexan (tilsvarende 4,0 val C=C) blandes med 25 mg 4-methoxyfenol og 5 mg platina i form av en oppløsning av platinatetraklorid i 1,3-divinyltetramethyldisiloxan. 304 g av et kortkjedet α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxan som inneholder 1,2 g Si-bundet hydrogen, blir dråpevis tilsatt i løpet av 2 timer ved 100° C under nitrogenatmosfære. Etter en ytterligere time er 99 % av α,ω-dihydrogen-

dimethylpolysiloxanets Si-bundne hydrogenatomer blitt omsatt. De flyktige bestanddeler fjernes ved 100° C og 2 hPa. 410 g av en kopolymer med en viskositet av 65 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og et jodtall på 84 fåes. Polymeren inneholdt dimethylsiloxanblokker med gjennomsnittlig syv siloxanenheter og som via cykliske hydrocarbongrupper (A^1, A^2) er forbundet med hverandre og oppviser endestående siloxanenheter, dvs. de Si-bundne β-(divinylcyclohexyl)-ethylgrupper (A). Kopolymeren inneholder 30 vekt% hydrocarbongrupper A, A^1 og A^2, basert på polymerens samlede vekt.

Eksempel 7

126 g 1,2,4-trivinylcyclohexan blandes med 50 mg 4-methoxyfenol og 9 mg platinatetraklorid. 425 g av et blandingspolymerisat av trimethylsiloxan-, dimethylsiloxan- og hydrogenmethylsiloxanenheter med en viskositet av 94 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og som inneholder 0,047 vekt% Si-bundet hydrogen, blir dråpevis tilsatt i løpet av ca. 10 minutter ved 100° C under nitrogenatmosfære. Etter en ytterligere reaksjonstid på 24 timer blir de flyktige bestanddeler fjernet ved 100° C og 2 hPa. 430 g av en klar lysegul olje med en viskositet av 366 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og et jodtall på 17,0 og som er klart oppløselig i toluen, fåes. Ifølge ^{1}H-NMR-spektrumet utgjør forholdet mellom gruppene H_2C=CH- og gruppene Si-CH_2-CH_2- 65 : 35, og kopolymeren inneholder 7 vekt% hydrocarbongrupper A, A^1 og A^2, basert på polymerens samlede vekt. Siloxanblokkene er via de cykliske hydrocarbonkjeder (A^1, A^2) forgrenet i kopolymeren. Kopolymeren oppviser Si-bundne β-(divinylcyclohexyl)-ethylgrupper (A).

Eksempel 8

425 g av et blandingspolymerisat av trimethylsiloxan-, dimethylsiloxan- og hydrogenmethylsiloxanenheter med en viskositet av 94 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C og som inneholder 0,047 vekt% Si-bundet hydrogen, blandes med 20,5 g 1,5-hexadien og 4 mg platina i form av en oppløsning av $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ i isopropanol. Blandingen blir under nitrogenatmosfære oppvarmet i 2 timer til 60° C og i ytterligere 2 timer til 80° C.

Flyktige bestanddeler blir deretter fjernet ved 100° C og 2 hPa (abs.). En klar olje med en viskositet av 480 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C fåes. I overensstemmelse med fremstillingen består den ufornettede kopolymer av siloxanblokker som er substituert med Si-bundne 5-hexenylgrupper (A) og via C_6-alkylengrupper (A^1) er forbundet med hverandre. Kopolymeren inneholder ca. 3 vekt% hydrocarbongrupper A og A^1, basert på kopolymerens samlede vekt. Kopolymeren har et jodtall på 7,7, og ifølge ^{1}H-NMR-spektrumet er forholdet mellom H_2C=CH- (5-hexenylgruppe) og $SiCH_2$- (sammenknytningspunkt for siloxan- og hydrocarbonblokk) 0,60. Kopolymeren inneholder gjennomsnittlig mer enn én C_6-alkylengruppe pr. molekyl.

Eksempel 9

488 g av et α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxan som inneholder 0,041 vekt% Si-bundet hydrogen, blir blandet med 13,8 g 1,5-hexadien og 5 mg platina i form av en oppløsning av platinatetraklorid i 1-octen. Etter 1 times oppvarming ved 60° C er over 99 % av α,ω-dihydrogendimethylpolysiloxanets Si-bundne hydrogenatomer blitt omsatt. De flyktige bestanddeler fjernes ved 100° C og 2 hPa (abs.). 490 g av en klar farveløs olje med viskositet av 370 $mm^2 \cdot s^{-1}$ ved 25° C fåes. Den lineære kopolymer består av dimethylpolysiloxanblokker som via C_6-alkylengrupper (A^1) er forbundet med hverandre, og oppviser endestående Si-bundne 5-hexenylgrupper (A). Kopolymeren inneholder ca. 2,5 vekt% hydrocarbongrupper A og A^1, basert på polymerens samlede vekt. Kopolymeren har et jodtall på 4,3. Ifølge ^{1}H-NMR-spektrumet utgjør forholdet mellom H_2C=CH- (5-hexenylgruppe) og $SiCH_2$- (broenhet $O_{1/2}(CH_3)_2\underline{SiCH_2}(CH_2)_4\underline{CH_2Si}(CH_3)_2O_{1/2}$ og endestående enhet H_2C=$CH(CH_2)_3\underline{CH_2Si}(CH_3)_2O_{1/2}$)0,50.
Kopolymeren inneholder dermed gjennomsnittlig en C_6-alkylengruppe pr. molekyl.

Eksempel 10

100 vektdeler av hexenylpolymeren fra eksempel 8 med laterale hexenylgrupper og hexan-1,6-diylbroer blandes med 0,25 vektdeler ethinylcyclohexanol og 2,5 vektdeler av en

blandingspolymerisat av methylhydrogen- og trimethylsiloxanenheter med gjennomsnittlig 25 siloxanenheter. Som katalysator tilsettes platina-divinyltetramethylsiloxan-kompleks til blandingen slik at den inneholder 100 ppm platina. Forholdet mellom SiH-grupper og H_2C=CH-grupper er ca. 1,2.

Den således fremstilte bruksferdige blanding (bearbeidbarhetstid ca. 6 dager) blir ved hjelp av sjaber påført på SCK-papir ("super-calendered kraft") med en sjikttykkelse på ca. 1,2 µm. Ferdigherdingen av sjiktet fant sted i løpet av 8 sekunder i en luftsirkulasjonsovn ved 95° C, idet overflaten fikk en temperatur på 68° C. Det bestrøkne papir lamineres straks med akrylklebemidlet Gelva 1753 (leveres av firmaet Monsanto) og et ytterligere papirsjikt. I henhold til FINAT fåes følgende skillekrefter:

Tidspunkt	Skillekraft g/cm (g/tomme)
straks	51,6 (131)
efter 3 dager	52,4 (133)

Laminatet viser ingen "acrylic lock-up".

Eksempel 11

En lignende oppskrift som i eksempel 10 tilberedes, men med den forskjell at istedenfor ethinylcyclohexanol anvendes 0,20 vektdeler 2-methyl-3-butin-2-ol, og istedenfor det der angitte blandingspolymerisat anvendes et blandingspolymerisat av methylhydrogen-, dimethyl- og trimethylsiloxanenheter med en viskositet av 42 mm^2/s og et aktivt hydrogeninnhold av 1,10 vekt%. Når 5,6 vektdeler av dette blandingspolymerisat anvendes, er forholdet mellom SiH-grupper og H_2C=CH-grupper ca. 2,0.

Den bruksferdige blanding (bearbeidbarhetstid ca. 4 dager) blir med en sjikttykkelse på ca. 1,2 µm påført på papir (Buxil N 925, Bosso) og ferdigherdet i 22 sekunder i en ovn med sirkulerende luft ved 80° C. Sjiktet er avgnidningsfast.

En halv time efter bestrykningen blir skillepapiret beklebet med 2,5 cm brede klebebånd "Tesafilm K 7476" (Beiersdorf AG, Hamburg) som er vanlige i handelen. Bestemmelsen av skilleverdien og av restklebekraften utføres i overensstemmelse med FINAT 10 og 11:

Måletidspunkt	Skillekraft g/cm (g/inch)	Restklebekraft (%)
efter 20 h	3,54 (9,0)	103
168 h	4,61 (11,7)	
500 h	5,00 (12,7)	
1000 h	4,92 (12,5)	

Skilleverdiene er lave og vidtgående stabile. I overensstemmelse med den høye restklebekraft finner ingen siliconoverføring til klebemidlet sted. Siliconfilmen selv viser ingen forstyrrende migrering ved lav ferdigherdingstemperatur.

Patentkrav

1. Fornettbare blandinger,
karakterisert ved at de inneholder

(A) siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper og inneholder

(a) siloxanenheter med formelen

$$R_aSi(OR^1)_bO_{\frac{4-(a+b)}{2}} \qquad (I),$$

hvori R betyr de samme eller forskjellige, eventuelt halogenerte hydrocarbonradikaler med 1 - 18 carbonatomer pr. radikal,
R^1 betyr de samme eller forskjellige alkylgrupper med 1 - 4 carbonatomer pr. radikal som kan være substituert med et etheroxygenatom,
a er 0, 1, 2 eller 3,
b er 0, 1, 2 eller 3,
og summen av a+b er ikke større enn 3,

(b) minst én siloxanenhet pr. molekyl og med formelen

$$AR_cSiO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (II),$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning,
c er 0, 1 eller 2,
A er et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3-R^2(CR^3=CH_2)_{x-1}$$

hvori R^2 betyr et toverdig, treverdig eller fireverdig hydrocarbonradikal med 1 - 25 carbonatomer pr. radikal,
R^3 betyr et hydrogenatom eller et alkylradikal med 1 - 6 carbonatomer pr. radikal, og
x betyr 2, 3 eller 4,
og

(c) gjennomsnittlig minst én enhet pr. molekyl valgt fra gruppen av enheter med formlene

$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_cSi\text{-}A^1\text{-}SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (III),$$

$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_cSi\text{-}A^2\text{-}SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}}$$
$$\qquad\qquad\qquad

hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig hydrocarbonradikal, og
A^3 er et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3-\underset{\displaystyle CHR^3CH_2-}{\overset{\displaystyle CHR^3CH_2-}{R^2}}-CHR^3CH_2-$$

hvori R^2 og R^3 har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig eller treverdig radikal,
med det forbehold at
siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper, har en viskositet på høyst 500000 mPa.s ved 25°C og gjennomsnittlig minst to alkenylgrupper pr. molekyl med formelen

$$-CR^3=CH_2,$$

hvori R^3 har den for denne ovenfor angitte betydning,

(B) organopolysiloxaner som oppviser Si-bundne hydrogenatomer,

(C) katalysatorer som befordrer tilleiring av Si-bundet hydrogen til alifatisk dobbeltbinding, og eventuelt

(D) inhibitorer.

2. Blandinger ifølge krav 1,
karakterisert ved at

(A) siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper inneholder

(a) siloxanenheter med formelen

$$R_2SiO \qquad (I')$$

(b) gjennomsnittlig mer enn én siloxanenhet pr. molekyl og med formelen

$$AR_2SiO_{1/2} \qquad (II') \qquad \text{og}$$

(c) gjennomsnittlig minst én enhet pr. molekyl og valgt fra gruppen av enheter med formlene

$$O_{1/2}R_2Si\text{-}A^1\text{-}SiR_2O_{1/2} \quad (III') \quad \text{og}$$

$$O_{1/2}R_2Si\text{-}A^2(SiR_2O_{1/2})\text{-}SiR_2O_{1/2} \quad (IV'),$$

hvori R betyr de samme eller forskjellige, eventuelt halogenerte, hydrocarbonradikaler med 1 - 18 carbonatomer pr. radikal,
A betyr et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3\text{-}R^2(CHR^3{=}CH_2)_{x-1}$$

hvori R^2 betyr et toverdig, treverdig eller fireverdig hydrocarbonradikal med 1 - 25 carbonatomer pr. radikal,
R^3 betyr et hydrogenatom eller et alkylradikal med 1 - 6 carbonatomer pr. radikal, og
x betyr 2, 3 eller 4,
A^1 betyr et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3\text{-}R^2(CR^3{=}CH_2)_{x-2}\text{-}CHR^3CH_2-,$$

hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, og
A^2 betyr et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3\text{-}R^2(CR^3{=}CH_2)_{x-3}(CHR^3CH_2)\text{-}CHR^3CH_2-,$$

hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig hydrocarbonradikal,
med det forbehold at
siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper, har en viskositet på høyst 500000 mPa . s ved 25 °C og gjennomsnittlig minst to alkenylgrupper pr. molekyl med formelen

$$-CR^3=CH_2,$$

hvori R^3 har den for denne ovenfor angitte betydning.

3. Blandinger ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at
i (A) siloxankopolymerene som oppviser alkenylgrupper er radikalet R^3 et hydrogenatom.

4. Anvendelse av blandingene ifølge ett av kravene 1-3 for fremstilling av overtrekk som avviser klebrige stoffer.

5. Siloxankopolymerer som oppviser alkenylgrupper,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder
(a) siloxanenheter med formelen

$$R_aSi(OR^1)_bO_{\frac{4-(a+b)}{2}} \qquad (I),$$

hvori R betyr de samme eller forskjellige, eventuelt halogenerte hydrocarbonradikaler med 1 - 18 carbonatomer pr. radikal,
R^1 betyr de samme eller forskjellige alkylgrupper med 1 - 4 carbonatomer pr. radikal som kan være substituert med et etheroxygenatom,
a er 0, 1, 2 eller 3,
b er 0, 1, 2 eller 3,

og summen av a+b er ikke større enn 3,

(b) minst én siloxanenhet pr. molekyl og med formelen

$$AR_cSiO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (II),$$

hvori R har den for denne ovenfor angitte betydning,
c er 0, 1 eller 2,
A er et radikal med formelen

$$-CH_2CHR^3-R^2(CR^3=CH_2)x-1$$

hvori R^2 betyr et toverdig, treverdig eller fireverdig hydrocarbonradikal med 1 - 25 carbonatomer pr. radikal,
R^3 betyr et hydrogenatom eller et alkylradikal med 1-6 carbonatomer pr. radikal, og
x betyr 2, 3 eller 4,
og

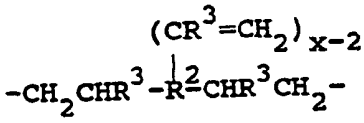
(c) gjennomsnittlig minst én enhet pr. molekyl og valgt fra gruppen av enheter med formlene

$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_cSi-A^1-SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}} \qquad (III),$$

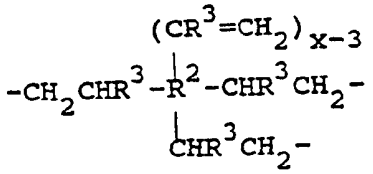
$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_cSi-A^2(-SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}})_2 \qquad (IV) \text{ og}$$

$$O_{\frac{4-(c+1)}{2}}R_c\,Si(-A^3-SiR_cO_{\frac{4-(c+1)}{2}})_3 \qquad (V),$$

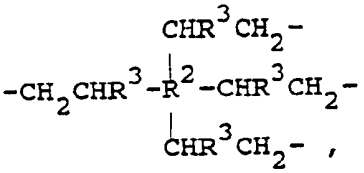
hvori R og c har den for disse ovenfor angitte betydning,
A^1 er et radikal med formelen



hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning,
A^2 er et radikal med formelen



hvori R^2, R^3 og x har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig hydrocarbonradikal, og
A^3 er et radikal med formelen



hvori R^2 og R^3 har den for disse ovenfor angitte betydning, forutsatt at R^2 ikke er et toverdig eller treverdig radikal,

med det forbehold at siloksankopolymerene som oppviser alkenylgrupper, har en viskositet på høyst 500000 mPa . s ved 25 °C og gjennomsnittlig minst to alkenylgrupper pr. molekyl og med formelen

$$-CR^3=CH_2,$$

hvori R^3 har den for denne ovenfor angitte betydning,

og med det ytterligere forbehold at lineære organopolysiloxaner av de følgende repeterende enheter

$$-[CH_2]_{a'}-[R'_2SiO]_{b'}-R'_2Si-$$

hvori R' er en mettet alifatisk eller aromatisk gruppe og hver R' kan være lik eller forskjellig, a' betyr 5 til 100 og b' 1 til 1000, og organopolysiloxanene ved - $[CH_2]_{a'}$-enden er avsluttet med $-CH=CH_2$ eller hydrogen og ved $-R'_2Si$-enden er avsluttet med $-[CH_2]_{a'}-CH=CH_2$ eller hydrogen, idet minst én gruppe med formelen $-CH=CH_2$ er til stede, er utelukket.