

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802329 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802329

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.07.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.07.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

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

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

03.08.1979 US 63.648

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • General Electric Company, 570 Lexington Avenue, New York, NY 10022, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Eckberg, Richard Paul, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • LaRochelle, Ronald Williams, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

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

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

UV-säteilyllä kovetettavat silikonipinnoiteseokset sekä niiden käyttömenetelmät.

Med UV-strålning härdbara silikonbeläggningsblandningar och deras användningsmetoder.

General Electric Company
570 Lexington Avenue
New York, N.Y. 10022
U.S.A.

UV-säteilyllä kovetettavat silikonipinnoiteseokset sekä niiden käyttömenetelmät. - Med UV-strålning hårdbara silikonbeläggningsblandningar och deras användningsmetoder.

Esillä olevan keksinnön kohteena on ultraviolettisäteillä kovetettavat silikonipinnoiteseokset. Tarkemmin sanoen keksinnön kohteena ovat esiristisidotut epoksifunktionaaliset polydiorgano-siloksaani-silikoninesteet, jotka saadaan tehokkaasti kovetetuiksi ultraviolettisäteilyllä tiettyjen lineaaristen alkylaattijodisuolojen läsnäollessa. Nämä UV-säteilyllä kovetettavat silikonipinnoiteseokset sopivat erityisen hyvin paperin irroitukseen.

Silikoniseoksia on jo kauan käytetty pintojen saattamiseksi hylkimään sellaisia materiaaleja, jotka normaalisti tarttuisivat niihin kiinni. Pitkän aikaa oli välttämätöntä levittää nämä silikonipinnoitteet liuottimessa olevana dispersiona pinnoitemateriaalin viskositeetin säätämiseksi sopivaksi pinnoitetarkoituksia varten. Vaikka liuotin auttaa pinnoitteen levityksessä, on prosessi kuitenkin erittäin tehoton, koska liuotin pitää tämän jälkeen haihduttaa. Liuottimen haihdutus vaatii suuria määriä energiaa. Lisäksi saostumisen torjunta vaatii sen, että liuotinhöyryjä ei saa päästää ilmaan. Kaiken liuottimen poisto ja talteenotto aiheuttaa suuria laite- ja energiakustannuksia.

Tästä syystä on havaittu, että on tarvetta saada aikaan ilman liuotin-

ta oleva pinnoiteseos, joka on siitä huolimatta helppo levittää substraattiin tai alustaan. Näitä ilman liuottimia olevia pinnoiteseoksia kutsutaan toisinaan "100-prosenttisesti kiinteiksi" seoksiksi. Liuottimen poissaolo tällaisista seoksista alentaa kovettumiseen tarvittavaa energiamäärää ja eliminoi kalliiden saastetorjuntalaitteiden tarpeen. Esillä olevan keksinnön avulla saadaan aikaan ilman liuotinta oleva esiristisidottu epoksifunktionaalinen polydiorgano-siloksaanineste, joka kovettuu hylkiväksi pinnaksi yhdistettynä tehokkaaseen määrään lineaarista alkylaattidiaryylijodisuolaa ja saatettuna alttiiksi ultraviolettisäteilylle.

Irroituspinnoitteita voidaan käyttää moniin käyttötarkoituksiin, joissa pitää muodostaa pinta tai materiaali, joka on suhteellisen hylkivä muille materiaaleille, jotka normaalisti liimautuisivat siihen. Silikoniseoksia paperin irroittamiseksi käytetään laajalti pinnoitteina, jotka irroittavat paineherkkiä liimoja, joita käytetään nimilappuja, koristelaminaatteja, siirtoteippejä jne. varten. Silikonirroituspinnoitteet paperiin, polyetyleeniin, Mylar'iin ja muihin tällaisiin substraatteihin ovat myös käyttökelpoisia hylkiviä pintoja elintarvikkeiden käsittelyyn ja teollisuuden pakkauksiin.

Kun esimerkiksi nimilaput päällystetään liimalla, on edullista saada paperitausta helposti kuorituksi irti nimilapusta, kun se on valmis käytettäväksi, mutta toisaalta nimilapun liimauksen ei pitäisi huonontua siitä syystä, että se on kuorittu irti substraattista tai aluspaperista, johon se on varastointia varten kiinnitetty. Sama periaate koskee tietyn tyyppisiä liimanaunoja, jotka ovat kaupan rullina. On välttämätöntä, että nauha tai teippi purkautuu kelalta helposti ja säilyttää siitä huolimatta liimausominaisuutensa. Tämä voidaan saada aikaan päällystämällä teipin liimaton puoli silikonirroitusseoksella, joka tulee kosketukseen liiman kanssa valmistettaessa teippirulla.

Irroittavia silikoniseoksia myydään usein reagoivien polysiloksaanien dispersioina orgaanisissa liuottimissa, kuten esimerkiksi tolueeni- tai vesiemulsioina. Myös kovetusaineena tunnettu ristisidoskatalyytti lisätään sen jälkeen polysiloksaani-liuotinseokseen. Pinnoiteseos levitetään alustalle, joka ohjataan uunin läpi kantonesteen haihduttamiseksi ja silikonin kovettamiseksi hylkiväksi tai "abhesiiviseksi" pinnaksi. Kuten yllä todettiin, tämä menetelmä vaatii paljon energiaa,

koska siinä tarvitaan korkeita uunilämpötiloja liuottimen haihduttamiseksi ja kovettamisen suorittamiseksi kaupallisesti kannattavilla nopeuksilla.

Näiden liuotinpohjaisten tuotteiden käyttö on muodostumassa yhä epäedullisemmaksi johtuen nousevista energiakustannuksista ja tar-koista määräyksistä, jotka koskevat liuottimen päästöjä ilmakehään. Muita liuotinta käyttämättömiä silikoni-irroitukseoksia on esitetty esimerkiksi USA-hakemuksessa 40,015, joka on jätetty 17.5.1979 ja siirretty esillä olevan keksinnön siirronsaajalle, ja nämä kohdistuvat hiilivetyemission ympäristöongelmaan, mutta vaativat edelleen korkeita uunilämpötiloja kunnon kovettamisen aikaansaamiseksi.

Parhaat mahdolliset energiasäästöt samoin kuin tarvittavat ekologiset seikat ratkaistaan molemmat säteilyllä kovetettavilla seoksilla. Tarkemmin sanoen ultravioletti (UV) säteilyllä kovetettava 100-prosenttisesti kiinteä silikoni-irroitusjärjestelmä eliminoi korkeat uunilämpötilat ja kalliit liuottimen talteenottojärjestelmät ja on tästä syystä käyttökelpoinen ja kaupallisesti edullinen tuote.

UV-säteilyllä kovetettavat silikoniyhdisteet eivät ole tuntemattomia. General Electric yhtiölle siirrettyssä USA-patentissa 3,816,282 on esitetty huoneen lämpötilassa vulkanoituva silikoniseos (RTV), jossa polysiloksaaneihin kiinnitetyt merkapttoalkyyli-substituentit tulevat funktionaalisten vinyylisiloksaanien lisäksi radikaalittomaan prosessiin UV-säteilyä vasten radikaalitonta tyyppiä olevien valoherkistimien läsnäollessa. USA-patentissa 3,816,282 esitetyt seokset kovettavat liian hitaasti ollakseen käyttökelpoisia paperinirroitustoiminnoissa. Edelleen merkapttoalkyyli-valoreagoivien substituenttien käyttö aiheuttaa hajuja sekä valmistuksessa että kovetetuissa materiaaleissa.

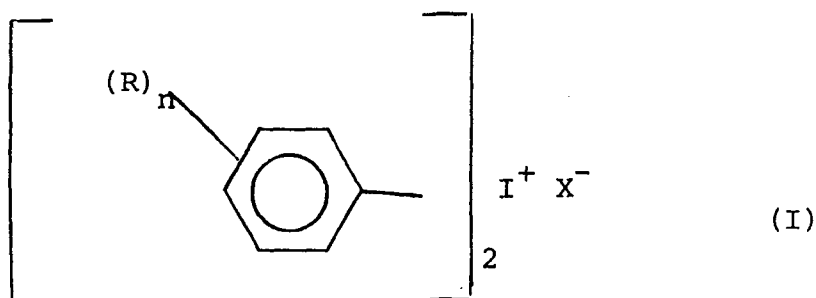
Ultraviolettisäteily aloittaa radikaalittoman ristisitoutumisen tavanomaisten valoherkistimien läsnäollessa, jotka ovat hyvinkin tunnettuja säteilykovetusmekanismien ammattimiehille. Kuitenkin valoherkistimiä (kuten bentsofenonia) kovetusaineena käyttävät silikoniseokset vaativat myös stabilaattoreita (kuten hydrokinonia) ennen aikaisen reaktion estämiseksi ja kohtuullisen varastointi-ajan mahdollistamiseksi.

Yleisesti saatavissa olevat valoherkistimet ovat vain lievästi liukoisia polydimetyylisiloksaaninesteisiin, jotka ovat silikonipinnoiteseosten peruslähtöaineita. Alhainen liukenevuus aiheuttaa vaikeuksia näiden välttämättömien ainesosien valinnassa. Eräs radikaalittomiin järjestelmiin luonnostaan liittyvä lisävaikeus on happi-inhibiitio, joka edellyttää, että pinnoitetut substraattit ovat inertissä ilmakehässä joutuessaan säteilyn kohteeksi kovettumisen aikaansaamiseksi kohtuullisessa ajassa. Inertin ilmakehän käyttö lisää päällystys- ja kovetusmenetelmän monimutkaisuutta ja kustannuksia.

Nyt on havaittu, että UV-säteilyllä kovetettavat epoksifunktionaaliset silikonit, jotka sopivat irroituspinnoitteisiin, sijoittuvat kapealle epoksipitoisuus- ja viskositeettialueelle. Näiden parametrien rajat muodostuvat siitä, että on välttämätöntä päällystää 0,1 - 0,3 ml kerroksia näitä silikoninesteitä eri substraateille ja siitä, että näiden seosten pitää kovettua nopeasti joutuessaan alttiiksi ultra-violettisäteilylle ja liimautua silti hyvin substraattiin.

Tarve, että nämä epoksifunktionaaliset silikonit pitää levittää ohuiksi pinnoiksi, määrää sen, että nesteiden pitää olla alhaista viskositeettia, esimerkiksi noin 500 - 25.000 sentistokea. Tästä syystä epoksifunktionaalisten silikonien pitää olla vähäisen molekyylipainon omaavia nesteitä. Samoin kovetuskatalyytin suoritustehon pitää olla suuri riittävän ristisidoksen ja lujan, levitystä kestävä pinnoitteen muodostamiseksi, joka pinnoite liimautuu myös hyvin substraattiin.

Erittäin tehokkaan valoaloittimen tarve rajoittaa voimakkaasti katalyytin rakennetta, koska sen pitää myös pystyä liukenemaan tai dispergoitumaan hyvin epoksifunktionaaliseen silikoninesteeseen. Esillä olevan keksinnön siirronsaajalle siirrettyssä USA-patenttihakemuksessa 974,497, jätetty 29.12.1978, on esitetty UV-säteilytoiminen kationinen rengasavauskovetusmekanismi dimetyyliepoksirengaspysäytettyjä lineaarisia polydimetyylisiloksaaninesteitä varten, joissa käytetään seuraavan kaavan mukaisia bis-aryylijodisuoloja



jossa $\text{X} = \text{SbF}_6$, AsF_6 , PF_6 tai BF_4 ja jossa R on $\text{C}_{(4-20)}$ orgaaninen radikaali, joka on valittu alkyylistä ja haloalkyylistä ja niiden seoksista ja n on kokonaisluku 1 - 5. Viimeksi mainitussa USA-patenttihakemuksessa 974,497 esitetyt katalyytit ovat paksuja suuriviskositeettisiä nesteitä tai vahamaisia kiinteitä aineita, jotka dispergoituvat huonosti esillä olevan keksinnön käyttämiin alhaisen molekyylipainon omaaviin epoksifunktionaalisiin silikoneihin. Näillä katalyyteillä on tyypilliset diaryylijodisuolojen liukoisuusominaisuudet, ne ovat nimittäin liukenevia polaarisiin orgaanisiin liuottimiin, kuten esimerkiksi kloroformi ja asetoni, mutta eivät liukene epäpolaarisiiin orgaanisiin liuottimiin, joita ovat esimerkiksi pentaani, heksaani ja petrolieetteri. Tällainen liukoisuuskäyttäytyminen rajoittaa rajusti näiden suolojen käyttökelpoisuutta aloittaa epoksifunktionaalisen silikonipaperi-irroitusesteiden omaava nopea valokovetus.

Vaikkakin viimeksi mainitussa USA-patenttihakemuksessa 974,497 on mainittu, että R voi vastata orgaanisia radikaaleja, jotka on valittu alkyylistä, haloalkyylistä ja haarautuneista alkyyliryhmistä, jotka sisältävät 4 - 20 hiiliatomia, tässä hakemuksessa ei puhuta mitään "lineaaristen alkylaatti" bis(dodekyylifenyyli)-jodisuolojen ainutlaatuisista ominaisuuksista, joita tässä keksinnössä on esitetty. Nämä bis(dodekyylifenyyli)-jodisuolat liukenevat nopeasti polysiloksaanipohjaiseen polymeerinesteeseen ja dispergoituvat perusteellisesti muodostaen siten tehokkaan valoaloitinaiseen. Nämä suolat sopivat erityisen hyvin käytettäväksi keksinnön mukaisten uusien epoksifunktionaalisten silikonipinnoiteseosten kanssa.

Epoksifunktionaalisten silikonipaperi-irroituspinnoiteseosten epoksipitoisuuksien pitää tavallisesti olla alle noin 12 painoprosenttia johtuen niistä käyttötarkoituksista, joihin nämä pinnoitteet joutuvat, ne nimittäin toimivat hylkivinä pintoina, jotka pystyvät irroittamaan

lujasti tarttuvat paineherkät liimat. Kun silikoniseosten epoksipitoisuus on yli noin 12 painoprosenttia, tarvitaan liikaa voimaa liimapäällysteisten tuotteiden irroittamiseksi kovetetuista silikonipinnoitteista. On kuitenkin huomattava, että tämä voi olla hyödyllinen ominaisuus aina silloin, kun on edullista selektiivisesti ohjata liiman irroitusominaisuuksia.

Esillä olevan keksinnön avulla muodostettavat epoksifunktionaaliset polydiorganosiloksaanisilikoninesteet ovat tarkemmin sanottuna ketjultaan katkaistuja dialkyyliepoksipolydialkyyli-alkyliepoksisiloksaanisekapolymeerejä, joissa polysiloksaaniyksiköt sisältävät alempia alkyylisubstituentteja, erityisesti metyyliiryhmiä. Epoksifunktionaalisuus saavutetaan, kun tiettyjä polydimetyyli-metyylivetysiloksaanisekapolymeerin polysiloksaaniketjussa olevia vetyatomeja saatetaan reagoimaan hydrosilaatiolisäreaktiossa toisten orgaanisen molekyylien kanssa, jotka sisältävät sekä etyleenityydyttämättömyyden että epoksidifunktionaalisuuden. Etyleenisesti tyydyttymättömät lajit tulevat lisäksi polyhydroalkyyli-siloksaaniin muodostaen sekapolymeerin platinametallin katalyyttisten määrien läsnäollessa. Tällainen reaktio on muiden silikoniseosten kovetusmekanismi, mutta esillä olevassa keksinnössä sallitaan ohjatun määrän tätä ristisitoutumista tapahtua silikoniedeltäjänesteessä tai välituotteessa ja tätä kutsutaan "vesiristiliittymiseksi". Edeltäjäsilikoninesteen esiristiliittäminen tarkoittaa sitä, että on tapahtunut seoksen osittainen ristiliittyminen tai kovettuminen ja tämä tarjoaa esillä olevalle keksinnölle ne edut, että saadaan aikaan nopea ultraviolettivalolla aloitettu kovettaminen käyttämällä vähän energiaa ja tarvitsematta lainkaan liuotinta.

Ultraviolettisäteilyllä kovettettava epoksifunktionaalinen silikonivälineste on ketjultaan katkaistu esiristiliitetty epoksifunktionaalinen dialkyyliepoksipolydialkyyli-alkyliepoksisiloksaanisekapolymeerisilikonineste, joka on vinyyli- tai allyylifunktionaalisen epoksidin ja vinyylifunktionaalisen siloksaaniristiliitosnesteiden reaktiotuote, jonka viskositeetti on noin 1 - 100.000 senttipoisea 25°C:ssa, jolloin vetyfunktionaalisen siloksaaniedeltäjänesteen viskositeetti on noin 1 - 10.000 senttipoisea 25°C:ssa, kun läsnä on tehokas määrä jalometallikatalyyttiä, jotta saadaan aikaan lisäkovetushydrosilaatioreaktio vinyylifunktionaalisen ristisidosnesteiden, vinyylifunktionaalisen epoksidin ja vetyfunktionaalisen siloksaaniedeltäjänesteen välille.

Vinyyli- tai alkyylifunktionaalinen epoksidi voi olla sykloalifaattinen epoksiyhdiste, kuten 4-vinyylisykloheksenioksidi, vinyylinorborneimonoksidi ja disyklopentadienimonoksidi.

Jalometallikatalyytti voidaan valita platinametallikompleksien ryhmästä, johon kuuluu, reuteenin, rodiumin, palladiumin, osmiumin, iridiumin ja platinan kompleksit.

Vinyylifunktionaalinen siloksaaniristisidosneste voidaan valita ryhmästä, johon kuuluu ketjultaan katkaistu dimetyylivinyyli-lineaarinen polydimetyylisiloksaani, ketjultaan katkaistu dimetyylivinyylipolydimetyyli-metyylivinyylisiloksaanisekapolymeeri, tetra-vinyylitetrametyylisyklotetrasiloksaani ja tetrametyylidivinyylidisiloksaani. Vetyfunktionaalinen siloksaaniesineste voidaan valita ryhmästä, johon kuuluu tetrahydrotetrametyylisyklotetrasiloksaani, ketjultaan katkaistu dimetyylivetylineaarinen polydimetyylisiloksaani, ketjultaan katkaistu dimetyylivetypolydimetyyli-metyyli-vety-siloksaanisekapolymeeri ja tetrametyylidihydrodisiloksaani.

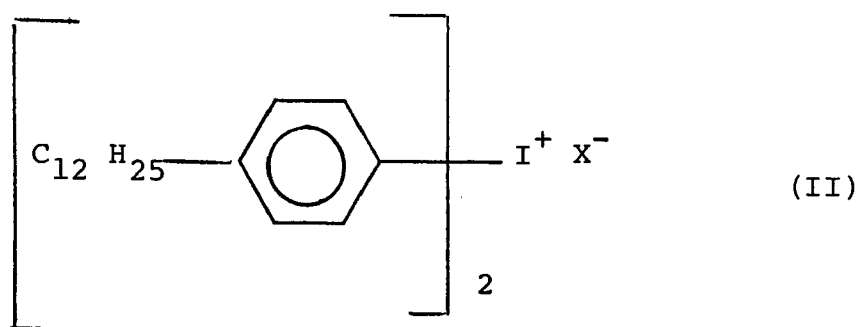
Kun yllä kuvatut esiristisidottu epoksifunktionaaliset silikonvälinesteet yhdistetään sopivaan bisaryylijodisuolaan, voidaan ultraviolettivalolla tapahtuva kovetusreaktio aloittaa lopputuotteen muodostamiseksi, joka on siis esimerkiksi ilman liuotinta oleva silikoni-irroituspinnoinne. Näiden seosten kiinnittymistä substraattiin voidaan parantaa lisäämällä pieni määrä β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaneja.

Tämän jälkeen ultraviolettisäteilyllä kovetettavat keksinnön mukaiset epoksifunktionaaliset silikoniseokset voidaan levittää selluloosa- ja muille alustoille tai substraateille, joita ovat esimerkiksi paperi, metalli, folio, lasi, PEK-paperi, SCK-paperi ja polyetyleenin, polypropyleenin ja polyesterikalvot. Ultraviolettisäteilyreaktio kovettaa keksinnön mukaiset epoksifunktionaaliset silikoniseokset ja muodostaa päällystettyyn alustaan kiinnitarttumattoman eli hylkivän abheesiopinnan.

Kun tämä esiristisidottu epoksifunktionaalinen silikonivälineste yhdistetään sopivaan bis-aryylijodisuolaan, voidaan ultraviolettikovuusreaktio aloittaa lopputuotteen muodostamiseksi, joka on esimerkiksi liuotinta vailla oleva silikoni-irroituspinnoinne.

Keksinnön mukaisia ultraviolettivalolla kovetettavia silikonipinnoiteseoksia saadaan yhdistämällä toisiinsa jodisuola, joka katalysoi tehokkaasti silikonipinnoiteseoksen ultraviolettivalolla aloitetun kovetusreaktion, sekä ketjultaan katkaistu esiristisidottu dialkyyli-epoksipolydialkyyli-alkyyli-epoksisiloksaanisilikonineste, jonka viskositeetti on noin 10 - 10.000 senttipoisea 25°C:ssa.

Esillä olevan keksinnön käyttämä edullinen ultraviolettivalolähtöaine on diaryylijodisuola, jota saadaan "lineaarista alkylaaatti"-dodesyylibentseenistä. Näillä suoloilla on seuraava yleiskaava:



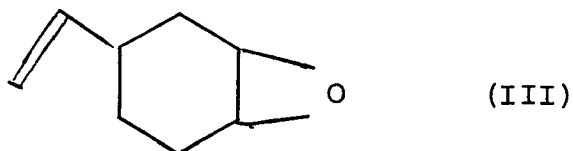
jossa X on SbF_6 , AsF_6 , PF_6 tai BF_4 . Nämä bis(4-dodekyylifenyyl)-jodisuolat ovat hyvin tehokkaita ultraviolettikovuksen lähtöaineita hyvinkin monilla epoksifunktionaalisilla silikoneilla.

"Lineaari alkylaaatti"-dodekyylibentseeni tunnetaan kaupallisesti ja sitä valmistetaan Friedel-Craft-alkyloimalla bentseeni C_{11} - C_{13} α -olefiinilla. Tästä syystä alkylaaatti sisältää voittopuolisesti haaraketjuista dodekyylibentseeniä, mutta mukana voi itse asiassa olla suuria määriä muitakin dodekyylibentseenin isomeerejä, kuten etyylibentseeniä sekä undekyylibentseenin, tridekyylibentseenin jne. isomeerejä. On kuitenkin huomattava, että tämä seos vastaa lineaari-alkylaatista saadun katalyytin dispergoivasta luonteesta ja auttaa pitämään materiaalin nestemäisenä. Nämä katalyytit ovat vapaasti virtaavia viskoosinesteitä huoneen lämpötilassa.

Nämä uudet bis-dodekyylifenyyl-jodisuolat (II) ovat selvästi erilaisia kuin edellä selvitetyt diaryylijodisuolat (I). Ne ovat sekä pentaaniliukoisia että veteen liukenemattomia. Näiden haaraketjuisten substituotujen suolojen liukoisuuden ja katalyyttihiyötysuhteen parem-

muus on entistä selvempi vertaamalla niitä analogisiin suoloihin, jotka on valmistettu suoraketjuisesta n-tridekyylibentseenistä ja n-dodekyylibentseenistä. Kaksi esimerkkiä näistä suoloista ovat bis(4-n-tridekyylifenyylisiloli)jodiheksafluoriantimonaatti ja bis(4-n-dodekyylifenyylisiloli)jodiheksafluoriantimonaatti, joilla on pitkät lineaariset hiilivetyketjut. Päinvastoin kuin uudet suolat (II) ovat nämä suolat (I) vahamaisia kiinteitä aineita, jotka ovat sekä pentaaniin että veteen liukenemattomia ja jotka dispergoituvat hyvin heikosti keksinnön mukaisten pinnoiteseosten käyttämiin epoksifunktionaalisiin silikoneihin. Käytettäessä irroituspinnoitteisiin nämä katalyytit mahdollistavat vain hyvin hitaat ja vaimeat ultraviolettikovatukset.

Keksinnön mukaiset ultraviolettisäteilyllä kovetettavat silikonipinnoiteseokset käyttävät uusia epoksifunktionaalisia silikoninesteitä, joita voidaan valmistaa useilla tavoilla. Epoksiyhdisteitä, kuten 4-vinyylisykloheksenioksidia, joka on esitetty seuraavalla kaavalla



voidaan yhdistää Si-H-funktionaalisiin polysiloksaaneihin. Lisäkovetusreaktio tunnetaan myös hydrosilaationa ja se voi tapahtua vinyylifunktionaalisten ryhmien ja Si-H-ryhmien välillä. Tässä yhteydessä pitäisi ymmärtää, että silikonipinnoiteseos läpikäy tietyn "esiristisitoutumisen" ennenkuin ultraviolettikatalyytti lisätään seokseen. Esiristisitoutuminen viittaa Si-H-funktionaalisten ryhmien kykyyn reagoida katkaistujen lineaaristen dimetyylivinyylipolydimetyylisiloksaaninesteiden tai muiden vinyylipitoisten polysiloksaanien vinyyliryhmien kanssa ja esiristisitoutuminen on siinä mielessä hyödyllistä, että sen avulla saadaan aikaan seos, joka voidaan kovettaa lopulliseen abheesiotilaansa käyttämällä huomattavasti vähemmän energiaa kuin mitä tarvittaisiin seokseen, jota ei ole tällä tavoin esiristisidottu.

Ts. tavalliset silikonipinnoiteseokset vaativat suuria energiamääriä, kuten korkeita uunilämpötiloja tuotteen kovettamiseksi lopul-

liseen tilaan. Esillä oleva keksintö käyttää kuitenkin väliepoksi-funktionaalista nestettä, joka on jo läpikäynyt tietyn esiristisitoutumisen tai hydrosilaasion siten, että ainoastaan pieniä määriä ultraviolettisäteilyä tarvitaan kovettamaan se lopulliseen tilaansa niissä olevien jodisuolalähtöaineiden läsnäollessa.

Epoksifunktionaaliset silikonit voidaan valmistaa muistakin olefiini-osuuksia sisältävistä vinyyli- tai allyylifunktionaalisista epoksiyhdisteistä, joita ovat esimerkiksi allyyliglysidivylieetteri tai glysidivyliaakrylaatti, vinyylinorborneenimonoksidi ja disyklopentadienimonoksidi. Vaikka sykloheksyylepoksiyhdisteet ovat erityisen käyttökelpoisia, voidaan muitakin vinyylifunktionaalisia sykloalfaatteja epoksiyhdisteitä myös käyttää tuotteen ominaisuuksien muuttumatta olennaisesti. Keksentö ei rajoitu esimerkeissä käytettyihin 4-vinyylisyklohekseenioksidilajeihin.

Epoksifunktionaaliset polyviloksaanivälinesteet voidaan valmistaa useilla tavoin. Seuraavat esimerkit esittävät joitakin tällaisia menetelmiä, mutta luonnollisestikaan nämä esimerkit eivät rajoita keksintöä. Näiden esimerkkien perusteella ammattimiehet kykenevät valmistamaan muitakin epoksifunktionaalisia silikonivälinesteitä.

Esimerkki 1

470 g ketjultaan katkaistua lineaarista dimetyylivinyylipolydimetyyllisiloksaaninestettä keskimääräiseltä molekyylipainoltaan 62.000 sekoitettiin 54 g:aan 4-vinyylisyklohekseenioksidia ja 0,2 g:aan Lamoreux-katalyyttiä (H_2PtCl_6 oktyylialkoholissa), jollainen on esitetty USA-patentissa 3,220,972. Nämä materiaalit liuotettiin 550 g:aan heksaania, sen jälkeen yllä mainittuun liuokseen lisättiin hitaasti 30 g tetrametyylisyklotetrasiloksaania $(MeHSiO)_4$. Valmista seosta refluksoidaan $70^{\circ}C$:ssa 3 tuntia. Heksaaniliuotin erotetaan tyhjöllä $60^{\circ}C$:ssa, jolloin saadaan epoksifunktionaalisena esiristikytettyä silikonituotteena himmeä neste, jonka viskositeetti on 875 senttipoisea.

Esimerkki 2

300 g ketjultaan katkaistua lineaarista dimetyylivetypolydimetyyli-siloksaaninestettä, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 6.000, yhdistettiin 0,2 g:aan Lamoreux-platinakatalyyttiä ja liuotettiin 200 g:aan heksaania. Sekoittuvaan liuokseen lisättiin tipottain seos, jossa oli 4,2 g tetravinyylitetrametyylisyklotetrasiloksaania $(\text{MeViSiO})_4$ ja 7,6 g 4-vinyylisyklohekseenioksidia. Valmis reaktioseos refluksoitiin 70°C:ssa 2 tunnin ajan. Erotettaessa liuotin oli epoksifunktionaalinen silikonivälituote kirkas kullanruskea neste, jonka viskositeetti oli 800 senttipoisea.

Esimerkki 3

Varastointi-ikältään ja suorituskyvyltään esimerkkien 1 ja 2 mukaisia tuotteita parempi epoksifunktionaalinen silikonineste voidaan valmistaa yhdistämällä 18,8 g 4-vinyylisyklohekseenioksidia 0,05 g:aan platinakatalyyttiä ja 7,0 g:aan ketjultaan katkaistua dimetyylivinyylipolydimetyyli-metyylivinyylisiloksaanisekapolymeeriä, joka sisältää 6,4 % metyyli-vinyylisubstituutiota ja jonka viskositeetti on 100 senttipoisea. Nämä materiaalit liuotettiin 300 g:aan heksaania 2 litran pullossa, johon lisättiin 300 g ketjultaan katkaistua dimetyylivetypolydimetyyli-metyylivetysiloksaanisekapolymeeriä, joka sisälsi kaiken kaikkiaan 2,85 % Si-H-yksiköitä ja oli viskositeetiltaan 100 senttipoisea. Tämä neste lisättiin hitaasti sekoituksen alaisena olevaan heksaaniliuokseen 90 minuutin jakson aikana. Kun tämä lisäys oli suoritettu loppuun, reaktioseosta refluksoitiin 70°C:ssa 8 tuntia. Tässä vaiheessa reaktioseokseen lisättiin 3,0 g 1-okteenia ja refluksointia jatkettiin 18 tuntia. Heksaaniliuotin erotettiin yllä kuvatulla tavalla ja jäljelle jäi kirkas tuote, jonka viskositeetti oli 380 senttipoisea ja jonka epoksipitoisuus oli 5,8 % 4-vinyylisykloheksaanioksidin muodossa. Tuotteen infrapuna-analyysi osoitti, että jäljellä ei ollut vapaata MeH, koska 1-okteeni toimii tehokkaana huuhteluaineena.

Esimerkki 4

300 g heksaania sisältävään kahden litran pulloon liuotettiin 11,0 g 4-vinyylisyklohekseenioksidia ja 0,05 g platinakatalyyttiä yhdessä yllä olevassa esimerkissä 3 kuvatun vinyylifunktionaalisen nesteen kanssa, jota oli 15 g. Tähän seokseen lisättiin 300 g ketjultaan kat-

kaistua dimetyyllivetyypolydimetyyli-metyyllivetyxiloksaanisekapolymeriä, jonka viskositeetti oli 125 senttipoisea ja joka sisälsi 1,75 % metyyllivety-yksiköitä. Tämä seos lisättiin sitten hitaasti sekoituksen alaiseen heksaaniliuokseen 30 minuutin jakson aikana, ja reaktioseosta refluksoitiin 70°C:ssa 8 tuntia. Tässä vaiheessa havaittiin, että 0,2 % MeH ei ollut reagoinut, joten lisättiin 6 g 1-hekseeniä huuhteluaineena ja refluksointia jatkettiin 16 tuntia lisää, jolloin ei havaittu lainkaan reagoimatonta MeH. Liuotin erotettiin ja jäljelle jäi kirkas nestetuote, jonka viskositeetti oli 312 senttipoisea ja joka sisälsi 3,4 painoprosenttia epoksia 4-vinyylisykloheksenioksidin muodossa.

On edullista, että lopputuotteessa on mahdollisimman pieni määrä reagoimattomia Si-H-funktionaalsia ryhmiä, koska nämä Si-H-funktionaaliset nesteet vanhenevat nopeasti geeliksi joutuessaan alttiiksi ympäröivälle kosteudelle katalyyttisten platinamäärien läsnäollessa. Lisäämällä pieni määrä alhaalla kiehuva normaalia alkeenia, kuten esimerkiksi yllä olevissa esimerkeissä 3 ja 4 kuvattua okteenia ja hekseeniä hydrosilaation aikana, nämä alkeenet toimivat MeH-huuhteluaineina ja vähentävät reagoimattoman MeH:n huomaamattomalle alueelle vaikuttamatta muuten tuotteeseen. Tämän jälkeen liika alkeeni saadaan helposti poistetuksi liuottimen erotusprosessin aikana.

Yllä olevat esimerkit kuvaavat rajoitetusti keksinnön avulla kehitetyn epoksisilikonisynteesiin laajuutta ja moninaisuutta. On havaittu, että pienten vinyylifunktionaalisten dimetyylisilikoninestemäärien lisäys vinyyliepoksidiin vetyfunktionaalisten esinesteiden hydrosilaation aikana saa aikaan tuotteen hyvän suorituskyvyn kannalta olennaisen esiristikytken ja on lisäksi tehokas tapa kontrolloida yllä kuvattujen epoksifunktionaalisten silikonvälinesteiden viskositeettia.

Keksinnön mukainen epoksifunktionaalinen silikonipinnoiteseos kovetetaan lopulliseen abheesiotilaansa tehokkaalla määrällä ultraviolettisäteilyä. Tämän kovetuksen aikaansaamiseksi epoksifunktionaaliseen nesteeseen lisätään kationista ultraviolettikatalyyttiä. Esillä olevan keksinnön mukaisia tarkoituksia silmälläpitäen on havaittu, että lineaarista alkylaattidodekyylisubstituenttia sisältävä bis-aryylijodisuola on hyvin tehokas ultraviolettisäteiden lähtöaine. Erittäin tehokas on esimerkiksi bis(4-dodekyylifenyyli)jodiheksafluoriantimonaatti, jolla on kaava (II) ja joka voidaan syntetisoida seuraavasti.

Kahden litran pyöreäpohjainen kolmikaulapullo varustettiin mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla, typpikanavalla ja paineentasaus-lisäsuppilolla. Tähän reaktioastiaan lisättiin noin 100 paino-osaa lineaarista alkylaattidodekyylibentseeniä. Tähän lisättiin noin 30 - 60 -aino-osaa kaliumjodaattia ja noin 60 - 100 paino-osaa etikkaanhydridiä sekä noin 150 - 200 paino-osaa jääetikkaa. Reaktioastiassa olevaa seosta sekoitetaan jatkuvasti ja jäähdytetään lämpötilaan noin $-10 - +10^{\circ}\text{C}$. Kuiva jääasetonikylypy alentaa tehokkaasti lämpötilaa. Noin 80 - 120 paino-osaa happoliuosta lisätään reaktioastian sisältöön reaktioseoksen muodostamiseksi. Happoliuos voi olla väkevöidyn rikkihapon ja lisäjääetikan seos. Happoliuksessa voi olla seos, jossa on noin 12 - 60 painoprosenttia väkevöityä rikkihappoa ja noin 40 - 80 painoprosenttia jääetikkaa. Tämä happoliuos lisätään reaktioseokseen nopeudella, joka pitää reaktioseoksen lämpötilan arvossa noin $-5 - +5^{\circ}\text{C}$. Tämän lisäyksen tultua suoritetuksi loppuun saadaan paksu oranssinvärinen liete ja tätä reaktioseosta voidaan hitaasti sekoittaa noin 2 - 4 tuntia lähes 0°C :ssa. Tämän jälkeen reaktioseoksen annetaan hitaasti lämmetä noin $20 - 30^{\circ}\text{C}$:een ja sekoittamista jatketaan noin 8 - 15 tuntia.

Reaktioseoksen lämpötilan lähetessä 20°C saattaa lieviä eksotermisiä reaktioita esiintyä, mutta nämä voidaan nopeasti pysäyttää upottamalla reaktioastia uudelleen jäähdytyskylpyyn. Tämän jälkeen reaktioseos laimennetaan noin 500 - 1000 paino-osalla vettä ja tähän sekoitettuun seokseen lisättiin noin 5 - 10 paino-osaa natriumdisulfaattia tai jotain muuta ryhmän Ia tai ryhmän IIa metallibisulfaattia.

Noin 30 - 60 paino-osaa natriumheksafluoriantimonaattia lisätään reaktioseokseen. Tähän seokseen lisätään noin 100 - 150 osaa pentaania ja seosta sekoitetaan pimeässä noin 2 - 4 tuntia. Tämän jälkeen erotetaan vesipitoiset ja ei-vesipitoiset kerrokset. Erotussuppiloa voidaan käyttää. Erotuksen jälkeen vesipitoinen kerros voidaan uuttaa edelleen lisäpentaanilla. Sen jälkeen pentaaniuutteet yhdistetään ei-vesipitoiseen kerrokseen ja tämä seos pestään uudella vedellä ja väkevöidään sen jälkeen tyhjässä punertavanruskean öljyn aikaansaamiseksi. Tämän jälkeen tämä öljy varastoidaan pimeään. Öljy on noin 50-prosenttisesti puhdasta bis(4-dodekyylifenyyli)jodiheksafluoriantimonaatin reaktioseosta. Vaikkakin yllä kuvatulla menetelmällä suoritettu synteesi antaa bis-aryylijodisuolan, joka on ainoastaan 50-prosenttisesti puhdasta, suola kykenee kuitenkin tehokkaasti aloittamaan keksinnön mu-

kaaisen epoksifunktionaalisen silikonipinnoiteseoksen ultraviolettisteilykovetusreaktion eikä lisäpuhdistusta tarvita, vaikkakin se voi olla hyödyllinen.

Luonnollisesti muitakin tehokkaita ultraviolettistähtösuoloja, joilla on kaava (II) voidaan saada aikaan pienillä substituutioilla synteesimenetelmään. Esimerkiksi natriumheksafluoriantimonaatti voidaan substituoida suoloilla, jotka sisältävät AsF_6 , PF_6 tai BF_4 , jolloin saadaan ultraviolettisteilylähtöaine, jolla on kaava (II).

Esimerkki 5

Alkukovetustutkimukset suoritettiin seuraavasti. Epoksifunktionaalisia silikoneja valmistettiin esimerkkien 1 ja 2 tapaan ja käsiteltiin 2apainoprosentilla kationista ultraviolettikatalyyttisuolaa, jolla oli kaava (II) sekoittamalla perusteellisesti nämä kaksi ainetta. Kaavan (II) esittämien ultraviolettikatalyyttien teho verrattuna kaavan (I) esittämiin ultraviolettikatalyytteihin voidaan nähdä taulukosta 1. Kussakin taulukossa 1 luetteloidussa kokeessa otsikko "synteesi" tarkoittaa sitä tapaa, jolla käytetty epoksifunktionaalinen esineste valmistettiin. Otsikko "painoprosenttia epoksia" viittaa epoksifunktionaalisuuden painoprosenttiin välituksessa epoksifunktionaalisisessa silikoninesteessä. Tämän jälkeen epoksifunktionaalisten silikoninesteiden ja ultraviolettikatalyyttisuolojen valmiit seokset päällystettiin lasilevyille noin 2 milin kerroksiin. Tämän jälkeen pinnoitteisiin kohdistettiin yksi GE H3T7 keskipaineinen elohopeavalokaarilamppu, joka asennettiin 12,7 cm etäisyydelle näytteestä. Kaikki näytteet säitelytettiin ympäröivässä ilmakehässä, koska tässä kovetusjärjestelmässä ei tarvita inerttiä kerrostamista. Sanonta "kovetus" seuraavassa taulukossa tarkoittaa kosketuskuivan kiinteän pinnoitteen muodostumista.

Taulukko 1

Koe	Synteesi	Viskositeetti	Paino-% epoksia	Ultraviolettikatalyytti ja Kovetus- aika	
				(I)	(II)
A	Esimerkki 1	875 cps	9,75	lievää hyyte- löitymistä 10 sek.jälkeen	Kovettuminen, 10 sek.
B	Esimerkki 2	100 cps	3,8	Ei kovettu- mista, 10 sek.	Kovettuminen, 10 sek.
C	Esimerkki 2	800 cps	2,4	Kovettuminen, 10 sek.	Kovettuminen, 10 sek.
D	Esimerkki 2	143 cps	2,9	Ei kovettu- mista, 10 sek.	Kovettuminen, 10 sek.

Esimerkki 6

Bis(dodekyyllifenyyli)-jodiheksafluoriantimonaatin tehokkuus ultraviolettikatalyytti ohuihin epoksifunktionaalisiin silikonipinnoitteisiin, jotka on levitetty tyypillisille irroitusaluustoille, voidaan myös arvioida. Useiden epoksifunktionaalisten silikonien pinnoiteseokset, joissa on 2 painoprosenttia bis(dodekyyllifenyyli)-jodiheksafluoriantimonaattia, valmistettiin esimerkissä 5 esitetyllä tavalla ja levitettiin noin 0,5 milin pinnoitteina superkalanteroituun tai satinoituun voimapaperiin (SCK), polyetyleenivoimapaperiin (PEK) ja Mylar-aluustoihin kaavintalevyn avulla. Tämän jälkeen pinnoitetut näytteet säteilytettiin yhdellä H377 ultraviolettilampulla 12,7 cm etäisyydeltä päällystetystä pinnasta, kunnes saavutettiin kosketuskuiva pinnoite. Sen jälkeen saatujen kalvojen potentiaalinen arvo irroitusaineina arvioitiin määrittämällä kvalitatiivisesti kalvojen hankaus-, sively, migraatio- ja irroitusominaisuudet tekniikalla, joka on hyvinkin tuttu irroituspinnoitteiden kanssa toimiville ammattimiehille.

Hankautuminen tapahtuu silloin, kun silikonipinnoite ei tartukaan kiinni substraattiin ja voidaan hangata irti pieninä palloina kovettettua silikonია lieväällä sormipaineella. Sivelyä tai leviämistä esiintyy epätäydellisesti kovettuneessa pinnoitteessa silloin, kun lujasti silikonikalvoon painettu sormi jättää selvän pysyvän jäljen. Migraatio havaitaan Scotch (tavaramerkki) sellofaaniteippikokeella. Pinnoite on hyvin kovettunut ja migraatiota ei esiinny, jos kappale n:o 610 Scotch-teippiä juuttuu kiinni itseensä sen jälkeen, kunse on ensin painettu lujasti silikonipinnoitteeseen, sen jälkeen irroitettu ja taitettu kaksinkerroin itseään vasten. Mikäli silikonipinnoite osoit-

tautuu migraatiomattomaksi Scotch-teippikokeessa, se ymmärretään irroituspinnoitteeksi, koska se tarttuu alustaan huomattavasti suuremmalla adheesiovoimalla kuin kovetetun seoksen ja irroitettun lujasti tarttuvan teipin välinen adheesiovoima. Näitä kvälitatiivisia kokeita käytetään yleisesti silikonipaperi-irroituspinnoitteiden kovetuksen valmiuden toteamiseksi.

Kaikki taulukossa II luetteloidut epoksifunktionaaliset silikoninestenyttteet kovetettiin leviämättömiksi ja migraatiovapaiksi epäadheesio-pinnoiksi kolmelle substraatille (SCK, PEK ja Mylar) ja testattiin saattamalla noin 10 - 15 sekunniksi alttiiksi yhdelle ultraviolettilampulle sekä katalysoitiin 2 painöprosentilla kaavan (II) mukaista raakajodisuolaa. Edelleen havaittiin, että SCK:lla olevien kovetettujen pinnoitteiden hankautuminen voidaan minimoida, jos alusta lämmitetään lievästi. Kuitenkin, koska ultraviolettikovetuksissa käytetyt elohopealamput kehittävät huomattavasti lämpöä, irtihankautuminen selluloosa-substraateista ei ole ongelma näissä olosuhteissa. Seuraavassa taulukossa "synteesi" viittaa jälleen menetelmään, jolla epoksifunktionaalinen silikonineste valmistettiin.

Taulukko II

Koe	Synteesi	Viskositeetti	Paino-% epoksia	Kovetusnopeus, sek.		
				SCK	PEK	Mylar
A	Esimerkki 1	782 cps	10,8	10-15	10-15	10-15
B	Esimerkki 3	950 cps	15,3	10-15	5	10-15
C	Esimerkki 3	95 cps	12,2	Ei kovet- tumista (tahraus- tuminen)	15	15

Kokeessa C käytetyn silikoniseoksen alhainen viskositeetti päästi sen imeytymään SCK-paperin pintaan siinä määrin, että hyvä kovettuminen estyi. Kaikki testatut näytteet kovettuivat erinomaisesti PEK:lla tarvitsematta käyttää adheesiojouduttimia. Järjestelmän tämä ominainen käyttäytyminen on varsin tärkeätä, koska tavanomaisia lämpökovetettuja liuotinta vailla olevia silikonirroitusaineita ei voida kovettaa useimmille polyetyleen- tai polypropyleenikalvoille riittävän alhaisissa uunilämpötiloissa näiden substraattien hajoamisen estämiseksi. Lyhyt alttiinaolo ultraviolettisäteilylle kovettaa kuitenkin kuvatut epoksisilikonirroitusseokset vaikuttamatta substraatteihin.

Ultraviolettikovetusarvioita voidaan lisäksi suorittaa käyttämällä ultraviolettikäsittelylaitetta P.P.G. malli 1202 AN. Tämä P.P.G.-laite käyttää kahta Hanovia-keskipaine-elohopeahöyryultraviolettilähdettä, joka syöttää säteilypintoihin keskitettyä tehoa 200 wattia neliötuumalle. Ultraviolettisäteilylle alttiiksi saatettavat näytteet kiinnitetään jäykkään tukilevyyn ja siirretään sitten lamppujen alle kuljetinhihnalla, joka toimii säätönopeuksilla noin 1,5 - 50 m per minuutti. Koska keskitetty lamppusäteily keskitetään noin 15 cm leveälle alueelle liikkuvalla kuljetinhihnalla, valotusajat tai säteilyajat vaihtelevat alueella noin 0,06 - 6 sekuntia kutakin yksittäistä lamppujen alta tapahtuvaa kulkua varten.

Esimerkki 7

Seuraava esimerkki esittää edelleen keksinnön mukaisten epoksifunktionaalisten silikoninesteiden kovettumiskäyttäytymistä. Ehdokasnesteiden pinnoitekylvyt katalysoitiin 1 painoprosentilla bis(4-dodekyylifenyyli)-jodiheksafluoriantimonaattia. Nämä nesteet pinnoitettiin käsin kaavinterällä 10 x 25 cm PEK-, SCK- tai Mylar-levyihin, jotka oli aikaisemmin kiinnitetty tukilevyyn. Tämän jälkeen päällystetyt substraatit kuormattiin liikkuvalla kuljettimelle ja saatettiin alttiiksi P.P.G.-proessorin ultraviolettilampuille eri valotusajoiksi riippuen käytetystä linjanopeudesta. Valaisun jälkeen tutkittiin kvalitatiivisesti päällystettyjen nesteiden kovettumisaste määrittämällä tahraantumisen, migraation ja irtihankautumisen läsnäolo tai poissaolo yllä kuvatulla tavalla. Koska P.P.G.-ultraviolettiproessori ohjaa huomattavasti enemmän säteilyenergiaa koehäytteisiin kuin aikaisemmissa esimerkeissä käytetty yksi H3T7-ultraviolettilamppu, näiden kokeissa käytettyjen irroitusseosten kovettumisaajat ovat huomattavasti lyhyemmät kuin yllä esitetyt. Taulukko III esittää sekunteina kovettumisaikaa sellaisille epoksifunktionaalisille silikoninesteille, jotka sisältävät eri määriä epoksifunktionaaliteettia painoprosentteina 4-vinyylisykloheksenioksidia. Taulukossa otsikko "painoprosenttia vinyyliä" viittaa pieneen määrään vinyylifunktionaalisia dimetyylisilikoninesteitä, joita voidaan lisätä vinyyliepöksidiin vetyfunktionaalisten esinesteiden hydrosilaatioreaktion aikana. On havaittu, että pienen vinyylifunktionaalisen silikoninestemäärän lisääminen on erinomainen tapa saada matalviskositeettisia tuotteita. Taulukosta voidaan havaita, että yllä kuvatulla tavalla valmistettujen epoksifunktionaalisten nesteiden viskositeetti riippuu suoraan sekä epoksi-

pitoisuudesta että esiristikytkentäasteesta, joka on päästetty vinyylinesteen kautta. Noin 300 - 1000 senttipoisen viskositeetit ovat edullisimpia ilman liuotinta oleviin silikonikäyttöihin. Poikkeuksellisen nopeita kovettumisia saadaan polyetyleenisubstraateille silloin, kun epoksipitoisuus on jopa niin alhainen kuin 3 %. Kovettumisnopeudet SCK:lla ja Mylar'illa olivat suunnilleen yhtä suuret. Tällöin on selvää, että kovettumisnopeus on suoraan verrannollinen epoksipitoisuuteen ja äkillinen nousu kovettumisnopeuksissa voidaan havaita kokeessa E, jossa epoksipitoisuus oli yli 20 %. Kuten yllä todettiin, vallitsee korrelaatio myös kovettumisnopeuden ja esiristikytketymisasteen välillä, joka esiristikytketymisen on järjestetty epoksifunktionaaliseen silikonivälituotteeseen käyttämällä vinyylifunktionaalisia nesteitä synteesiprosessissa. Suuremmat määrät näitä vinyylifunktionaalisia nesteitä parantavat kovettumisnopeuksia huomattavasti. Näiden esiristikytkevien materiaalien lisääminen minimoi kovettumisen laimentumisen, joka muuten seuraisi näissä seoksissa läsnäolevan epoksimäärän alenemisesta.

Taulukko III

Löytö	Paino-% epoksia	Paino-% vinyyliä	Viskositeetti	Kovettumisaika, sek.		
				SCK	PEK	Mylar
A	7,8	2,1	670 cps	1,0	0,2	1,0
B	6,1	0	280 cps	1,5	0,4	1,5
C	5,8	2,1	350 cps	1,0	0,2	1,0
D	5,75	2,4	675 cps	1,5	0,4	2,0
E	26,0	0	1200 cps	<0,1	<0,1	<0,1
F	3,4	4,6	312 cps	1,5	0,6	3,0
G	2,9	5,8	800 cps	3,0	1,0	5,0

Esimerkki 8

Näiden epoksifunktionaalisten silikoniseosten käyttökelpoisuuden arvioimiseksi paremmin paperinirroitusaineina voidaan määrittää myös näiden materiaalien kovetettujen pinnoitteiden irroitusominaisuuksien kvantitatiiviset mittaukset silloin, kun ne ovat kosketuksessa yleisiin kiinnityслиimoihin. Ehdokasseokset valmistettiin esimerkeissä 3 ja 4 esitetyllä synteesillä. Ohuita pinnoitteita näitä seoksia katalysoitiin 1 painoprosentilla bis(4-dodekyyli-fenyyli)-jodiheksafluoriantimonaattia ja päällystettiin SCK:lle kaavinterällä ja sen jälkeen

niihin kohdistettiin ultraviolettivaloa 1,5 sekuntia P.P.G-prosessorissa. Tämän jälkeen kovetettuihin epoksisilikonipinnoitteisiin levitettiin kaksi 2,5 x 15 cm kaistaletta Curity Wet-Pruf-liimanauhaa (n:o 3142) ja puristettiin paikalleen noin 2 kg kumitelalla. Samanlainen 2,5 x 15 cm teippi kiinnitettiin lujasti silikonikerroksen kanssa jo kosketuksessa olevan toisen teipin yläpintaan. Tämä kerros oli aihio tai kontrolli. Tällä tavoin valmistettu laminaatti pidettiin sitten uunissa 20 tunnin ajan 60°C:ssa. Uunista poistamisen jälkeen koelaminaattien annettiin jäähtyä huoneolosuhteisiin 23°C ja 50 % suhteellista kosteutta.

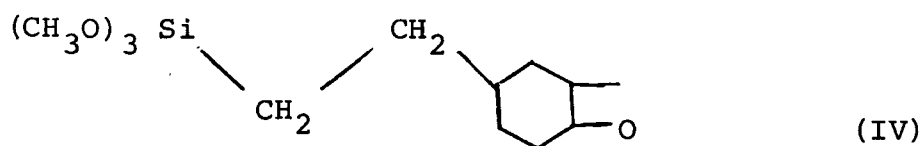
Kontrollit tai vertailunauha irroitettiin huolellisesti koenauhan selästä ja kiinnitettiin puhtaaseen ruostumatonta terästä olevaan "Q"-levyyn. Seuraavaksi todettiin voima, joka tarvittiin koekaistaleiden irroittamiseksi silikonipinnasta vetämällä nauhaa kovetetusta epoksisilikonipinnasta nopeudella noin 30 cm minuutissa Instron-koelaitteessa ja tarvittu voima merkittiin muistiin grammoina. Sen jälkeen, kun koenauhat oli irroitettu silikonirroituspinnoista, kiinnitettiin yksi tai kaksi koenauhaa ruostumatonta terästä olevaan "Q"-levyyn vertailunauhan viereen. Sekä vertailu- että delaminoitujen koenauhojen irroittamiseen ruostumattomasta teräspinnasta tarvittu voima merkittiin muistiin. Tämänjälkeisen adheesio prosenttimäärä (%SA) voidaan laskea vertaamalla koe- ja vertailunauhojen tuloksia, jolloin prosenttimäärä SA on yhtä suuri kuin koe jaettuna vertailulla. 90 % SA tai suurempi osoittaa, että mitään oleellista silikonimigraatiota tai siirtymää liimalle ei tapahtunut. Tämä on kvantitatiivinen versio aikaisemmin kuvatussa nauhan migraatio- tai siirtymäkoeksesta. Taulukossa IV on esitetty eri näytteiden koetulokset koskien SA-% ja epoksipitoisuus-%, jolloin epoksi-% viittaa jälleen epoksifunktionaaliteettiin 4-vinyylisykloheksenioksidin muodossa.

Taulukko IV

Näyte	% epoksia	Irtoaminen grammoina 6 kokeessa	% SA
A	2,9	20 - 45	90
B	3,4	20 - 40	90
C	5,8	25 - 40	100
D	7,8	35 - 60	100
E	11,0	70 - 100	100
F	26,0	350 - 400	100
G	37,0	350 - 500	100

Vertailun vuoksi voidaan todeta, että tavanomaiset liuottimella dispergoidut silikoni-irroitusaineet antavat tyypillisesti 40 - 70 g irroituksen näissä olosuhteissa, joten on selvää, että esillä olevan keksinnön mukaiset epoksifunktionaaliset dimetyylisilikoninesteet voidaan kovettaa ultraviolettivalolla ja siten muodostaa ei-liimautuvia pintoja, joilla on hyväksyttävä irroitussuorituskyky silloin, kun epoksipitoisuus on rajoitettu noin 8 %:iin tai sen alle. Luonnollisesti silloin, kun halutaan nopeampi ohjattu irtoaminen, ovat enemmän epoksia sisältävät seokset käyttökelpoisia. Esillä oleva keksintö saattaa suuren määrän irroitusominaisuuksia käytettäväksi käsittelemällä yksinkertaisesti kuvattujen epoksifunktionaalisten silikonien epoksipitoisuutta.

Adheesiota ultraviolettikovetettujen paperi-irroitusseosten substraattiin voidaan parantaa lisäämällä pieni määrä seuraavan kaavan omaavaa β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaania



samanaikaisesti kun tapahtuu vinyylifunktionaalisten epoksidien hydro-silaatilisäys Si-H-esinesteisiin, kuten esimerkissä 7 on yllä esitetty. Tämän epoksiyhdisteen lisäys parantaa erityisesti kovetettujen epoksisilikonikalvojen kiinnittymistä selluloosasubstraatteihin.

Tällöin uusi epoksifunktionaalinen ultraviolettisäteilyllä kovetettava silikonipaperin irroitusneste voidaan syntetisoida seuraavasti:

Esimerkki 9

60 g ketjultaan katkaistua lineaarista dimetyylivinyylipolydimetyylisiloksaaninestettä, jonka viskositeetti on 220 senttipoisea, yhdistetään 30 g:aan 4-vinyylisykloheksenioksidia ja 5 g:aan β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaania yhdessä platinakatalyytin kanssa, jota on 0,05 g. Nämä materiaalit liuotetaan 400 g:aan heksaania 2 litran pullossa. Pulloon lisätään 300 g ketjultaan katkaistua dimetyylivetypolydimetyyli-metyylivetysiloksaanisekapolymeeriä, joka sisältää kokonaisuudessaan 4,3 painoprosenttia Si-H-yksiköitä. Tämä materiaali lisätään hitaasti sekoituksen alaiseen heksaaniliuokseen 40 minuutin jakson aikana. Tämän lisäyksen jälkeen valmis reaktioseos refluksoidaan 73°C:ssa 2 tunnin ajan ja 10 g normaalia hekseeniä lisätään huuhteluaineena. Täyttä refluksointia jatketaan 16 tuntia lisää. Heksaaniliuottimen ja liikahekseenin erottaminen 80°C:ssa tyhjän alaisena jätti kirkkaan viskoosin nesteen, jonka viskositeetti oli 600 senttipoisea ja sisälsi 7,6 painoprosenttia epoksidia (4-vinyylisykloheksenioksidin muodossa), ja infrapuna-analyysillä ei voitu havaita reagoimattomia Si-H-ryhmiä.

Toinen näyte valmistettiin täsmälleen yllä kuvatulla tavalla, mutta tässä synteesissä ei kuitenkaan ollut mukana β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaania. Nämä kaksi tuotetta katalysoitiin 1,5 painoprosentilla bis(4-dodekyylifenyyli)-jodiheksafluoriantimonaattia ja päällystettiin sen jälkeen 18 kg:n SCK-paperille kaavinterällä ja kovetettiin ultraviolettivalolla P.P.G.-ultraviolettiprosessorissa. Silaanin (IV) sisältävä seos saatiin kovetetuksi tahraantumattomaksi ja siirtymättömäksi liimapinnoitteeksi, jolla oli vain vähän tendenssiä hankautua irti paperisubstraatista noin 0,15 sekunnin ultraviolettivalaisun aikana. Toisaalta samanlainen neste, jossa ei ollut silaani-kiinnitysainetta (IV), vaati vähintään 1,0 sekunnin ultraviolettivalaisun poistaakseen muuten kovetettujen pinnoitteiden epäedullisen irti-hankautumisen SCK-substraateista. Tällöin siis lisääaineen (IV) käyttö sallii 5 - 10-kertaisen linjanopeuden, jota muuten tarvitaan kohtuulliseen kovettumiseen.

Esimerkki 10

Lisää kvantitatiivisia mittauksia näiden epoksifunktionaalisten sili-koniseosten ultraviolettisäteilyllä kovetettujen pinnoitteiden irroitus-ominaisuuksista on suoritettu. Valmistetaan seos samalla tavoin kuin esimerkissä 9 ja seoksen viskositeetti on 500 senttipoisea ja epoksi-pitoisuus 7,3 %. Jälleen seokseen lisättiin 1,5 painoprosenttia jodisuolakatalyyttiä. Ohuet pinnoitteet levitettiin 18 kg SCK-pape-riin kaavinterällä ja kovetettiin tahraantumattomaksi ja siirtymät-tömäksi liimapinnaksi valaisemalla 0,15 sekuntia ultraviolettivalolla esimerkissä 7 esitetyllä tavalla. Sen jälkeen kun kovetettuja silikonipinnoitteita oli pidetty huoneen lämpötilassa 2 tuntia, levitettiin 10 milin paksuinen kerros Monsanto GMS-236 (Gelva 263) märkää akryyli-liimaa silikonikerroksen päälle ja kovetettiin sen jälkeen 15 minuut-tia huoneen lämpötilassa ja uudelleen 15 minuuttia 66°C:ssa. Tämän jälkeen puristettiin toinen arkki SCK-paperia lujasti liimakerrokseen. Tällä tavoin valmistetut laminaatit leikattiin noin 5 x 23 cm suuriksi nauhoiksi ja niitä pidettiin 24°C:ssa tai 60°C:ssa. Näiden laminaattien irroitustestaus suoritettiin välittömästi niiden valmistuksen jälkeen ja säännöllisillä aikaväleillä niitä säilytettäessä vetämällä SCK/lii-malaminaattia SCK/silikonilaminaatista irti 180° kulmassa nopeudella noin 10 m minuutissa. Näiden kahden laminaatin erottamiseksi tarvittu voima merkittiin muistiin grammoina. Tämän kokeen tulokset on esi-tetty taulukossa V.

Taulukko V

<u>Laminaatin säilytys</u>	<u>Irtoaminen grammoina</u>	
	<u>24°C:ssa säilytetyt näytteet</u>	<u>60°C:ssa säilytetyt näytteet</u>
Aluksi	30	30 - 35
1 päivä	30	40 - 60
1 viikko	40	50 - 60
2 viikkoa	30 - 40	45 - 55
4 viikkoa	40 - 55	50 - 65

Esimerkki 11

Esillä olevan keksinnön mukaisten ultraviolettisäteilyllä kovetetta-vien epoksifunktionaalisten silikonirirroitusseosten monikäyttöisyys voidaan esittää käyttämällä erittäin monia ja monenlaatuksia yleisiä liimoja. Epoksisilikoninesteannos valmistettiin yhdistämällä 610 g

ketjultaan katkaistua dimetyylivinyylipolydimetyylisiloksaaninestettä, jonka viskositeetti oli 150 senttipoisea, 305 g:aan 4-vinyylisykloheksenioksidia ja 50 g:aan β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaania. Nämä materiaalit sekoitettiin 0,2 g:aan platina-katalyyttiä yllä kuvatulla tavalla ja liuotettiin 4 kg:aan hekseenia. Sekoittuvaan seokseen lisättiin hitaasti 25°C:ssa 3 kg ketjultaan katkaistua dimetyylivetypolydimetyyli-metyylivetysiloksaanisekapolymeeriä, jonka viskositeetti oli 130 senttipoisea ja joka sisälsi 4,1 % metyyllivetysiloksiyksiköitä. Tämän lisäyksen jälkeen reaktioseos refluksoitiin 73°C:ssa 4 tunnin ajan ja sen jälkeen jäähdytettiin alle 70°C lämpötilaan, jolloin 100 g normaalia hekseeniä lisättiin ja refluksointia jatkettiin 15 tuntia reaktion saattamiseksi loppuun. Refluksoinnin jälkeen hekseeniliuotin ja reagoimaton hekseeni erotettiin 30 mm Hg tyhjän alaisena 100°C:ssa, jolloin saatiin kirkas kulanruskea nestetuote, jonka viskositeetti oli 550 senttipoisea ja joka sisälsi noin 7,5 % epoksifunktionaaliteettia (4-vinyylisykloheksenioksidin muodossa), ja infrapuna-analyysi ei havainnut jäljellä reagoimatonta metyyllivetyfunktionaaliteettia. Kuten yllä todettiin, näihin seoksiin lisätyt pienet määrät (1 - 2 painoprosenttia) β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaania auttavat niiden kovettamisessa ja niiden kiinnittymisessä paperisubstraatteihin. On kuitenkin syytä havaita, että tämän aineen käyttö ei ole oleellinen paperiirroitus tuotteen suorituskyvylle, vaikkakin se on hyödyllinen lisäaine.

100 osaa yllä kuvattua epoksifunktionaalista silikoninestettä sekoitettiin 2 osaan bis(4-dodekyylifenyyli)-jodiheksafluoriantimonaattia, kunnes saatiin katalyytin yhtenäinen dispergoituminen silikoniin. Katalysoitu seos päällystettiin sitten noin 45 cm leveälle rullalle pienitiheysisellä polyetyleenillä päällystettyä voimapaperia käyttämällä kolmirullaista offsetsyväpaino-ohjauslaitetta. Alan ammattimiehet tietävät, että tällaiset offsetsyväpainolaitteet sopivat erityisen hyvin vedettäessä tasaisia ohuita liuotinta sisältämättömiä silikonikalvoja paperisubstraatteihin irroitustarkoituksessa. Yksi 45 cm pitkä Hanovia-keskipaine-elohopeahöyryultraviolettivalo antoi 300 wattia keskitettyä säteilyä neliötuumalle ja se sijoitettiin liikukuvan substraatin yläpuolelle metrin sisälle päällystyspäästä siten, että ultraviolettivalo keskittyi tai tarkentui silikonipäällystepaperin koko leveydeltä. Tahraantumattomat ja siirtymättömät kovetetut pinnoitteet saatiin PEK-substraatille kuljetinnopeuksilla jopa noin 30 m minuutissa. Nämä kuljetin- tai linjanopeudet antoivat noin 0,05 sekunnin ultraviolettivalotusajat.

Tässä vaiheessa voitaisiin todeta, että pienitiheyksisellä polyetyleenillä päällystetyt voimapaperisubstraatit ovat hyvin herkkiä lämmölle eikä tavanomaisia lämpökovetettuja silikoni-irroituspinnotteita voida kovettaa näille materiaaleille. Kuitenkin tässä kuvatut ultraviolettisäteilyllä kovetetut seokset sopivat erityisen hyvin tähän käyttötarkoitukseen. Kovetettujen pinnoitteiden irroitus-suorituskyvyn arvioimiseksi valmistettiin paljon erilaisia silikoni-päällysteitä kuljetinnopeudella noin 23 m/min. PEK-substraarille kovetetut pinnoitteet varastoitiin 0 - 30°C:ssa viikon ajaksi, ja laminaatit valmistettiin käyttämällä kolmea tavallista liimaa. Näiden epoksisilikonipinnoitteiden irroitusominaisuudet mitattiin grammoina yllä kuvatulla tavalla. Yhteenvedo tuloksista on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI

Näyte	Silikonikerros, paunoja/Ream	Irtoaminen, grammoina		
		M-12*	A-40**	Gelva***
1	0,36	80 - 100	110 - 140	55 - 70
2	0,24	110 - 120	160 - 200	60 - 80
3	0,47	70 - 95	110 - 135	50 - 60
4	0,57	65 - 85	90 - 120	40 - 55

* M-12 Irroitettava SBR-liima (Dennison Mfg. Co.)

** A-40 pysyvä SBR-liima (Dennison Mfg. Co.)

*** Gelva 263 akryyliliima (Monsanto)

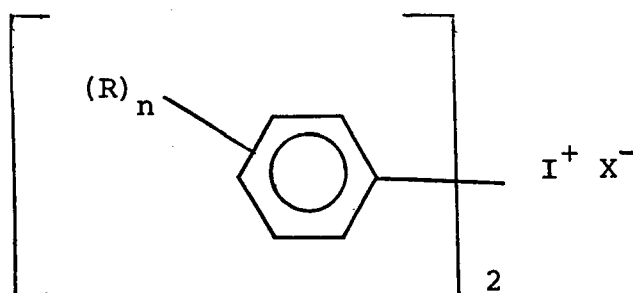
Korkeammat irroitusarvot saatiin keveimmille silikonikerroksille. Nämä arvot eivät vaihdu kovinkaan huomattavasti kahden viikon kiihdytetyn säilytyksen jälkeen 49°C:ssa. Kuten yllä todettiin, irroitusmittaukset, jotka jäävät alle 100 g käytettäessä lujaa Gelva-liimaa, käsitetään erinomaisiksi irroitus tuotteiksi.

Patenttivaatimukset

1. Ultraviolettisäteilyllä kovetettava silikonipinnoiteseos, t u n n e t t u siitä, että siihen kuuluu:

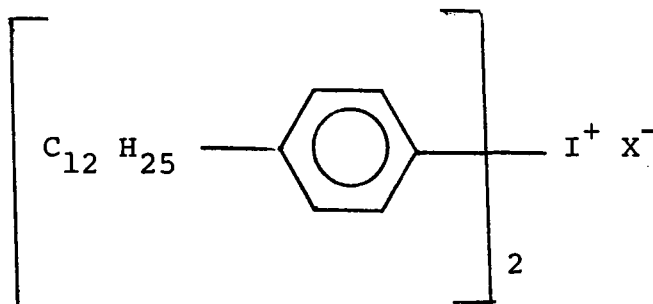
(a) ketjultaan katkaistu esiristiliitetty epoksifunktionaalinen dialkyyliepoksipolydialkyyli-alkyyliepoksisiloksaanisekapolyymeeri-silikonivälineste, jonka viskositeetti on noin 10 - 10.000 senttipoisea 25°C:ssa; ja

(b) bis-(aryyli)jodisuolaa, jolla on seuraava kaava



jossa $X = \text{SbF}_6$, AsF_6 , PF_6 ja BF_4 ja R on $\text{C}_{(4-20)}$ organoradikaali, joka on valittu alkyylistä ja haloalkyylistä ja niiden seoksista ja n on kokonaisluku 1 - 5, joka kykenee katalysoimaan mainitun polydiorganosiloksaanisilikonivälinesteen ultraviolettivalolla aloitetun kovetusreaktion.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ultraviolettisäteilyllä kovetettava silikonipinnoiteseos, t u n n e t t u siitä, että bis-(aryyli)-jodisuola on "lineaarinen alkylaatti" bis(dodekyylifenyyli)jodisuola, jolla on seuraava kaava

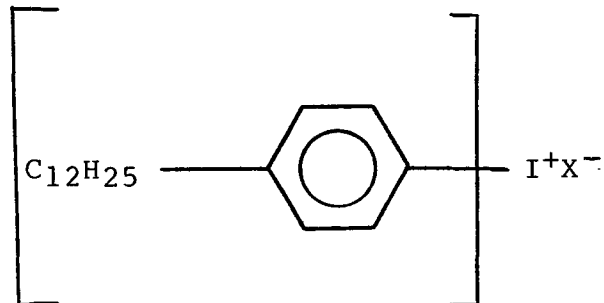


3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ultraviolettisäteilyllä kovetettava silikonipinnoiteseos, t u n n e t t u siitä, että ketjultaan katkaistu esiristiliitetty epoksifunktionaalinen dialkyyliepoksipoly-

dialkyyli-alkyyli-epoksisilikonisekapolymeerisilikonineste on ketjultaan katkaistu dimetyyli- β -(3,4-epoksisykloheksyyli)-etyylisilyylipolydimetyyli-metyyli- β -(3,4-epoksisykloheksyyli)-etyylipolysiloksaanisekapolymeeri, jossa on noin 1 - 100 % epoksifunktionaalisia siloksaaniyksiköitä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että siinä on noin 1 - 20 % epoksifunktionaalisia siloksaaniyksiköitä.

5. Menetelmä jonkun patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisen ultra-violetti-äteilyllä kovetettavan silikonipinnoiteseoksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että esiristiliitetty epoksifunktionaalinen polydiorganosiloksaanisilikonivälineste, jonka viskositeetti on noin 10 - 10.000 senttipoisea 25°C:ssa, sekoitetaan bis-(4-dodekyylifenyyli)-jodisuolaan, jolla on seuraava kaava



jossa X on SbF_6 , AsF_6 , PF_6 ja BF_4 , joka kykenee katalysoimaan mainitun polydiorganosiloksaanisilikoninesteen ultravioletti-valolla aloitetun kovetusreaktion.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esiristiliitetty epoksifunktionaalinen polydiorganosiloksaanisilikonivälineste on ketjultaan katkaistu dimetyyli- β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylisilyylipolydimetyyli-metyyli- β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylipolysiloksaanisekapolymeeri, jossa on noin 1 - 100 % epoksifunktionaalisia siloksaaniyksiköitä.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esiristiliitetty funktionaalinen silikonineste sisältää noin 1 - 20 % epoksifunktionaalisia siloksaaniyksiköitä.

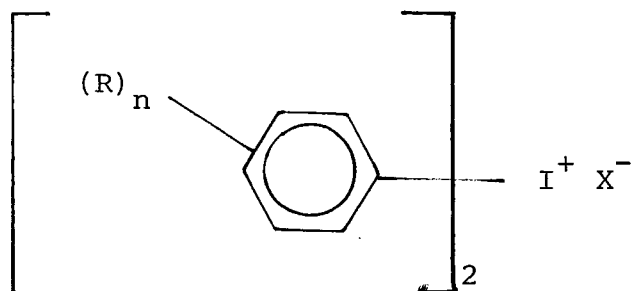
8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä lisäksi lisätään mukaan tehokas määrä β -(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrimetoksisilaania.

Patentkrav

1. Med UV-strålning hårdbar silikonbelägningsblandning, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den uppvisar:

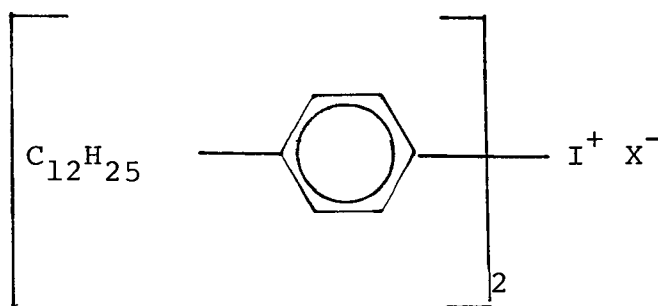
(a) vid sin ked bryten föreorskopplad epoxifunktionalisk dialkyl-epoxipolydialkyl-alkylepoxisiloxanblandningspolymersilikonmellanvätska, vars viskositet är cirka 10 - 10000 centipoise vid 25°C; och

(b) bis-(aryl) jodsalt med den följande formeln



där $\text{X} = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{PF}_6$ och BF_4 och R avser $\text{C}_{(4-20)}$ organoradikal, som valts ur alkyl och haloalkyl och ur deras blandningar, och n avser ett helt tal 1 - 5, som kan katalycera den nämnda polydiorganosiloxan-silikonmellanvätskans medels UV-ljus börjande härdningsreaktion.

2. Med UV-strålning hårdbara silikonbelägningsblandningen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att bis-(aryl)-jodsaltet avser "linearisk alkylat" bis(dodekylfenyl)jodsalt med den följande formeln



3. Med UV-strålning hårdbara silikonbelägningsblandningen enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vid keden brytna föreorskopplade epoxifunktionaliska dialkylapoxipolydialkyl-alkylapoxisilikobiblandningpolymersilikonvätskan avser en vid keden bryten dimetyl -β - (3,4-epoxicyklohexyl) etylsilyl-polydimetyl-metyl-

β -(3,4-spoxicyklohexyl)etylpolysiloxanblandningspolymer med cirka 1 - 100 % spoxifunktionaliska siloxanenheter.

4. Blandningen enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den uppvisar cirka 1 - 20 % epoxifunktionaliska siloxanenheter.

5. Med UV-strålning härdbar epoxifunktionalisk silikonmellanvätskablandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den uppvisar vid keden bryten föreorskopplad dialkylepoxipolydialkyl-alkylepoxisiloxanblandningspolymersilikonvätska, som är reaktionsprodukten av följande ämnen:

- (a) vinyl- eller allylfunktionalisk epoxid;
- (b) vinylfunktionalisk siloxankorsbindningsvätska, vars viskositet är cirka 1 - 100000 centipoise vid 25°C;
- (c) vätefunktionell siloxanvätska, vars viskositet är cirka 10 - 10000 centipoise vid 25°C; och
- (d) effektiv mängd ädelmetallkatalyt för åstadkommande av härdare-silosationstilläggsämne mellan den nämnda vinylfunktionaliska korsbindningsvätskan, den vinylfunktionaliska epoxiden och den vätefunktionaliska siloxanvätskan.

6. Blandningen enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vinyl- eller allylfunktionella spoxiden avser en cykloalifatisk epoxiförening.

7. Blandningen enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den cykloalifatiska spoxiföreningen är vald ur gruppen, som uppvisar 4-vinylcyklohexenoxid, vinylnorbonermonoxid och dicyklopentadienmonoxid.

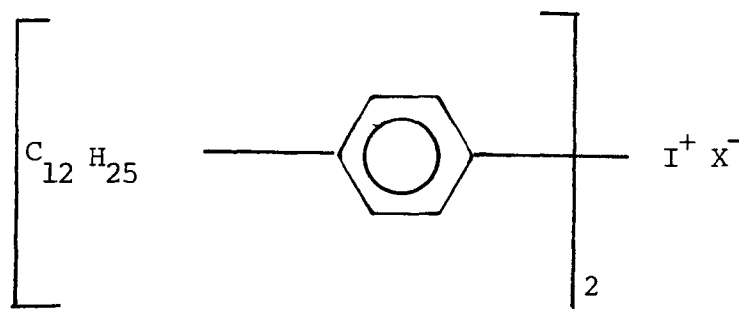
8. Blandningen enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att ädelmetallkatalyten valts ur gruppen av platinmetallkomplexer, som uppvisar komplexer av ruten, rhodium, palladium, osmium, iridium och platin.

9. Blandningen enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vinylfunktionaliska siloxankorsbindningsvätskan valts ur gruppen som uppvisar vid keden bryten linearisk dimetylvinylpolydimetylsiloxan, vid keden bryten dimetylvinylpolydimetylmetylvinylsiloxanblandningspolymer. tetravinyltetrametylcyklotetrasiloxan och tetrametyldivinyl-disiloxan.

10. Blandningen enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att vätefunktionella siloxanvätskan valts ur gruppen, som uppvisar tetrahydrotetrametylcyklotetrasiloxan, vid keden bryten linearisk dimetylvätepolydimetylsiloxan, vid keden bryten dimetylvätepolydimetyl-metylvätesiloxanblandningspolymer och tetrametyldihydrodisiloxan.

11. Blandningen enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vidare uppvisar effektiv mängd β -(3,4-epoxicyklohexyl)-etyltrimetoxisilan för att för bättra blandningens adhesion med substraten.

12. Förfarande för syntetisering av UV-ljushärdningsutgångsämne, vilket användes i silikonbeläggningsblandningen, som uppvisar bis(4-dodekylfenyl) -jodsalt med den följande formeln:



där X avser SbF_6 , AsF_6 , PF_6 och BF_4 , k ä n n e t e c k n a t därav, att i förfarandet utförs följande faser:

- (a) i reaktionskärlet förenas blandningen med cirka 100 viktsdelar "linear alkylat" dodekylbenzen, cirka 30 - 60 viktdelar kaliumjodat, cirka 60 - 100 viktsdelar ättika-anhydrid och cirka 150 - 200 viktsdelar isättika;
- (b) blandningen blandas kontinuerligt i det nämnda reaktionskärlet;
- (c) blandningen avkyls ned till temperaturen cirka -10°C - $+10^\circ\text{C}$;
- (d) ökas cirka 80 - 120 viktdelar syralösning in i blandningen i reaktionskärlet för att bilda reaktionsblandning med hastighet, med vilken man kan hålla reaktionsblandningens temperatur vid värdet cirka -5 - $+5^\circ\text{C}$, varvid den nämnda syralösningen avser blandningen av förstärkad svavelsyra och isättika;
- (e) ökas in i reaktionskompositionen cirka 5 - 10 viktsdelar metallbisulfat, varvid metallen valts ur gruppen, som uppvisar metallerna av gruppen Ia eller IIa;
- (f) in i reaktionsblandningen ökas cirka 30 - 60 delar salt, som valts

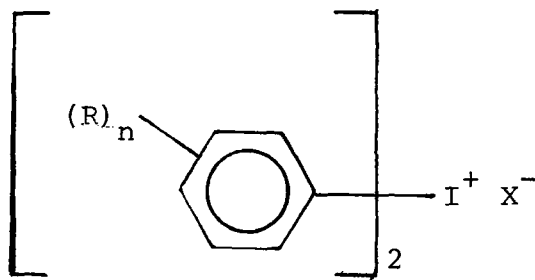
ur gruppen, som uppvisar NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaPF_6 och NaBF_4 ;
 (g) in i reaktionskärlet ökas cirka 100 - 150 delar alifatisk organisk lösare, vars kokpunkt är under 200°C och blandningen blandas i mörkret under cirka 2 - 4 timmar; och
 (h) de vattenhaltiga och ovattenhaltiga skikten avskiljes och den vattenfria blandningen förstärkas.

13. Med UV-strålning härdbara epoxifunktionella silikonvätskeblandningar enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller vidare 0.5 - 5.0 viktprocent bis(4-dodekylfenyl)-jodsalt, som katalyserar den nämnda mellanvätskans medels UV-ljus började härdningsreaktion.

14. Katalyserade silikonblandningen enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är belagd med substrat, som valts ur gruppen, som uppvisar papper, polyetylen, polypropylen, polyesterfolie, glas och metallfolie.

15. Belagda substraten enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att silikonblandningen härdas medels effektiv mängd UV-strålning.

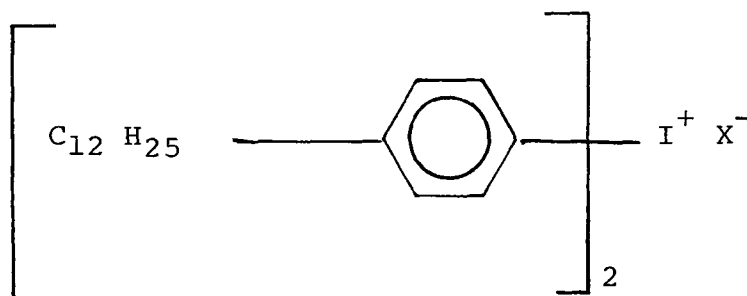
16. Förfarande för att bringa materialier för att avvärja andra materialier, vilka i normalt fallt skulle att fästas med dem, k ä n n e t e c k n a t därav, att i förfarandet utfrös följande faser:
 (a) utstrykes i substraten vid keden bryten före korskopplad epoxifunktionell dialkylepoxipolydialkyl-alkylepoxi-siloxanblandningspolymer-silikonmellanvätska, vars viskositet är cirka 10 - 10000 centipoise vid 25°C och som uppvisar cirka 1 - 100 % epoxifunktionella siloxanenheter, varvid vätskan är förenad med bis-(aryl)jodsalt med formeln



där X avser SbF_6 , AsF_6 , PF_6 och BF_4 och där R avser $\text{C}_{(4-20)}$ organo-radikal, som valts ur alkyl och haloalkyl och deras blandningar och n avser ett helt tal, som kan katalycera den epoxifunktionaliska vätskans med UV-ljus började härdningsreaktion; och

(b) den nämnda silikonvätskan härdas genom att bringa den benägen för effektiv mängd UV-strålning.

17. Förfarandet enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att bis-(aryl)jodsaltet avser "linearisk alkylat" bis-(dodekylfenyl) jodsalt med den följande formeln



18. Förfarandet enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att den föreorskopplade epoxifunktionaliska silikonmellanvätskan avser dimetyl- β -(3,4-epoxicyklohexyl)etylpolysiloxanblandningspolymervätska, som uppvisat en bryten ked och med cirka 1 - 100 % epoxifunktionaliska siloxanenheter och vars viskositet är cirka 10 - 10000 centipoise vid 25°C.

19. Förfarandet enligt patentkravet 16 eller 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att den föreorskopplade silikonvätskan uppvisar cirka 1 - 20 % epoxifunktionaliska silikonenheter.

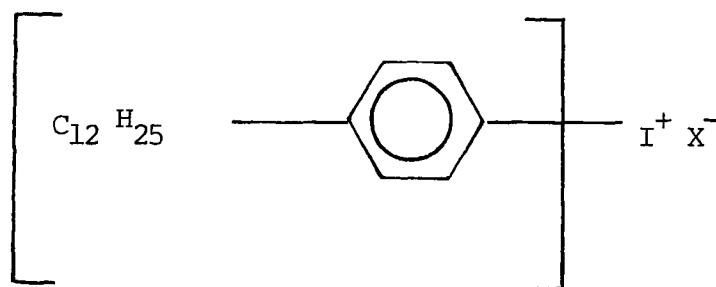
20. Förfarandet enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att silikonbeläggningblandningen utstrykes på substraten, som valts ur gruppen, som uppvisar papper, polyetylen, polypropylen, polyester-folie, glas och metallfolie.

21. Förfarandet enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att UV-strålningsbelysningen tar tid cirka 0.05 - 15 sekunder.

22. Förfarandet enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att silikonbeläggningssammansättningen utstrykes i substraten som en beläggning av 0.1 - 5.0 mm.

23. Förfarandet enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att där vidare ökas sådan mängd β -(3,4-epoxicyklohexyl)etyltrimetoxisilan, som kan påskynda och förbättra den UV-härdbara epoxifunktionella silikonens fästning med substraten.

24. Förfarande för framställning av med UV-strålning härdbar silikonbeläggningssammansättning, k ä n n e t e c k n a t därav, att den före-korskopplade epoxifunktionella polydiorganosiloxansilikonmellanvätskan, vars viskositet är cirka 10 - 10000 centipoise vid 25°C, blandas med bis-(4-dodekylfenyl)-jodsalt med den följande formeln



där X avser SbF_6 , AsF_6 , PF_6 och BF_4 , som kan katalysera den nämnda polydiorganosiloxansilikonvätskans medels UV-ljus började härdningsreaktion.

25. Förfarandet enligt patentkravet 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att den före-korskopplade epoxifunktionaliska polydiorganosiloxansilikonmellanvätskan avser vid kedan bryten dimetyl- β -(3,4-epoxihexyl)etyl-silylpolydimetyl-metyl- β -(3,4-epoxicyklohexyl)etylpolysiloxanblandningspolymer med cirka 1 - 100 % epoxifunktionella siloxanenheter.

26. Förfarandet enligt patentkravet 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att den före-korskopplade funktionaliska silikonvätskan innehåller cirka 1 - 20 % epoxifunktionaliska siloxanenheter.

27. Förfarandet enligt patentkravet 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att där vidare ökas med effektiv mängd β -(3,4-epoxicyklohexyl)etyltrimetoxisilan.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI

CH

DE

H 2 853 886 (C08K 5/00)

DK

FR

GB

P 1 491 539 (C08J 3/24),
P 1 539 192 (C08J 3/24)

NO

SE

US

P 4 101 513 (C08G 77/04)

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

NL H 7909257 (C08G59/68)

Erikki Kärstén

Allekirjoitus