

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 125392

Int. Cl. C 08 f 19/10 Kl. 39b⁴-19/10
C 08 f 15/40 39b⁴-15/40

Patentsøknad nr. 169.276 Inngitt 7.8.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 4.9.1972

Prioritet begjært fra: 10.8.1966 USA,
nr. 571.388

Rank Xerox Limited,
Rank Xerox House, 338 Euston Road, London, N.W. 1., England.

Oppfinnere: Burton Bruce Jacknow, 50 Alaimo Drive og
Joseph Hugo Moriconi, 93 Minocqua Drive,
begge: Rochester, N.Y., USA.

Fullmektig: A/S Bergen Patentkontor.

Polymer fremstilt fra en polymeriserbar metakrylat-
eller akrylatester og forbindelser utledet fra en
polymeriserbar organosilisiumforbindelse.

Denne oppfinnelse vedrører en polymer fremstilt fra en polymeriserbar metakrylat- eller akrylatester og forbindelser utledet fra en polymeriserbar organosilisiumforbindelse med en hydrolyserbar gruppe og en organisk gruppe som er bundet direkte til et silisiumatom og som inneholder en umettet karbon-til-karbon binding.

Det er kjent at mange polymere materialer kan anvendes som belegg for forskjellige underlag. Hver type polymert materiale har fysiske og kjemiske egenskaper som er særegent for det spesielle materiale. Således er forskjellige polymere materialer identifiserbare ved deres karakteristiske egenskaper, slik som dielektrisk fasthet, vannabsorpsjon, varmestabilitet, glans, oppløselighet, triboelektrisk stabilitet, adhesjon, strekkfasthet,

trykkfasthet og mange andre. Mens mange kjente polymere materialer er i besittelse av anvendelsesmuligheter på belegningsområdet, har individuelle typer polymere materialer generelt forskjellige spesifikke egenskaper som kan gjøre dem ønskelige for noen anvendelsesformål og uønsket for andre. For noen spesielle anvendelsesformål er ingen kjente polymere materialer i besittelse av alle de egenskaper som er nødvendig for å oppnå optimale resultater. Dette er spesielt tilfelle ved anvendelser som belegningsmateriale for xerografiske bærere.

Xerografiske bærere anvendes ved kaskadefremkalling, slik som beskrevet i US-patentskrift 2.618.551. Denne teknikk krever anvendelsen av bærerbelegg som har glatte overflater, høy strekkfasthet, stabile triboelektriske egenskaper, sterk adhesjon til underlagene, slagfaste overflater og god oppløselighet i vanlige oppløsningsmidler.

Det er kjent at noen organosilisiummonomerer kan inkorporeres i forskjellige organiske plaster med henblikk på å forbedre plastenes forskjellige egenskaper, slik som dielektrisk fasthet, vannabsorpsjon, varmestabilitet, glans og annet. En av vanskelighetene som ofte oppstår er uforenligheten mellom organosilisiummonomeren og organiske plastmonomerer. Uforenligheten hindrer ofte innlemmelsen av rene organosilisiumforbindelser i de organiske plaster. I noen tilfeller kan innlemmelsen gjennomføres ved hjelp av et gjensidig oppløsningsmiddel, men dette nødvendiggjør ofte etterfølgende fjerning av oppløsningsmidlet fra det ferdige produkt. Slik fjerning er kostbar og undertiden farlig hvis oppløsningsmidlet er giftig og brannfarlig. Noen sampolymer-systemer danner dessuten ikke sampolymerer, men danner istedenfor to homopolymerer. Mange organosilisiumforbindelser gir en plast ikke-klebende egenskaper istedenfor klebende. Da antallet av fremstillbar organosilisiumforbindelser nærmer seg antallet kjente karbonforbindelser, er valget av en forenlig organosilisium-plastkombinasjon som overviner de nevnte vanskeligheter, en nærmest uoverkommelig oppgave. Det er således et stadig behov for et bedre polymert organosilisium-belegningsmateriale.

Formålet med den foreliggende oppfinnelse er å fremskaffe en polymer som gir belegg med høy-glansoverflater, god klebeevne til de fleste overflater, høy motstand mot avflising og avflakning og som har stabile triboelektriske egenskaper og høy strekkfasthet og trykkfasthet.

Dette oppnås ifølge oppfinnelsen ved at polymeren er en lineær addisjonsterpolymer av 0,5 - 99 vektspersent av en styrenforbindelse, fortrinnsvis styren, 99 - 0,5 vektspersent av en forbindelse valgt fra metakrylat- og akrylatestere og 0,5 - 50 vektspersent av en polymeriserbar organosiliumforbindelse valgt fra organosilaner, -silanoler og -siloksaner som har fra 1 til 3 hydrolyserbare grupper og i det minste en organisk gruppe direkte bundet til et silisiumatom og som inneholder en umettet karbon-til-karbon binding.

Den umettete organiske gruppen som er festet til et silisiumatom i organosiliumforbindelsen inneholder umettetheten i en ikke-benzoid gruppe og er fortrinnsvis en umettet hydrokarbongruppe eller derivater derav. Typiske umettete organiske grupper omfatter: vinyl-, klorvinyl-, divinyl-, distyryl-, allyl-, diallyl-, triallyl-, allylphenyl-, dimetallyl- og metakryloksypropylgrupper. Typiske hydrolyserbare grupper omfatter: etoksy-, metoksy-, propoksy-, klor-, brom-, propyloksy-, acetoksy- og amino-grupper. Eksempler på typiske umettete organosilaner som har hydrolyserbare grupper festet til et silisiumatom omfatter: vinyltrietoksysilan, vinylmetoksysilan, vinyl-tris(beta-metoksyetoksy)-silan, gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan, vinyltriklorsilan, vinyltriacetoksysilan, divinyl-diklorsilan og dimetylvinylklorsilan. Egnete tilsvarende polymeriserbare hydrolyseprodukter og tilsvarende siloksaner kan erstatte de foregående umettete organosilanene. Hvis mer enn en organisk gruppe er festet til et silisiumatom, behøver bare en av de organiske gruppene være umettet for å inngå i en polymerisasjonsreaksjon med andre umettete forbindelser som er i stand til å undergå addisjonspolymerisasjon. Følgelig er forbindelser som dimetylvinylklorsilan egnet. Hvis der er tilstede mer enn en umettet gruppe festet til silisiumatomet, behøver disse gruppene ikke å være identiske. Eksempelvis kan vinylallylsiliumklorider og -bromider anvendes. Partielt kondenserte siloksaner i flytende tilstand som har reaktive umettete organiske grupper festet til et silisiumatom kan anvendes som organosiliumkomponenten av den polymere i henhold til foreliggende oppfinnelse. Organosiliumforbindelser fri for inhibitorer er foretrukket fordi det oppnås høyere reaksjonsverdier. Fjerning av inhibitorer kan gjennomføres ved hjelp av hvilken som helst kjent teknikk, slik som destillasjon, silikageladsorpsjon og liknende.

Egnete silisiumfrie monomerer eller prepolymerer med hvilke de ovennevnte organosilisiumforbindelser er spesielt egnet til å reagere under dannelse av nye polymerer ifølge oppfinnelsen- omfatter monomerer og prepolymerer av styren- og akrylat- eller metakrylatforbindelsene. Hvilken som helst passende substituert eller usubstituert styren-, akrylat- eller metakrylatforbindelse kan anvendes. De substituerte forbindelser kan være av nitrogen-, halogen-, aryl- og alkylaryltypene. Typiske substituerte og usubstituerte akrylat- og metakrylatforbindelser omfatter: metylakrylat, etylakrylat, 2-etylheksylakrylat, n-butylakrylat, metyl-alfa-klorakrylat, hydroksyetylakrylat, dihydroperfluorbutylakrylat, propylakrylat, isopropylakrylat, kalsiumakrylat, natriumakrylat, isobornylakrylat, cykloheksylakrylat, dodecylakrylat, heksyldecylakrylat, isopropylakrylat, tetradecylakrylat, etylen-glykol, sec butylakrylat, dimetakrylat, metakrylat, 2-n-tert-butylaminoethylmetakrylat, 2-butylmetakrylat, glycidylmetakrylat, 2-klorethylmetakrylat, 3,3'-dimetylbutylmetakrylat, 2-etylheksylmetakrylat, 2-metoksyethylmetakrylat, pentylmetakrylat, metylmetakrylat, etylmetakrylat, n-butylmetakrylat, isobutylmetakrylat, natriummetakrylat, isopropylmetakrylat, propylmetakrylat og liknende. Typiske substituerte styrenforbindelser omfatter: alfa-metylstyren, vinyltoluen, modifisert styren, 4-bromstyren, 4-klor-3-fluorstyren, 2-klorstyren, 2,5-diklorstyren, 2,5-difluorstyren, 2,4-dimetylstyren, 4-etoksytyren, 4-etylstyren, 4-heksyldecylstyren, 3-hydroksymetylstyren, 4-jodstyren, 4-isopentoksytyren, 4-nonadecylstyren og liknende.

De polymeriserbare umettete monomerer eller prepolymerer ifølge oppfinnelsen blandes med hvilken som helst fri-radikalinitiator eller -katalysator som er i stand til å polymerisere monomerer eller prepolymerer. Med en "fri-radikalinitiator eller -katalysator" menes en forbindelse som er i stand til å frembringe fri-radikaler under anvendte polymerisasjonsbetingelser, slike som forbindelser som har en -O-O- eller en -N=N- binding. Eksempler på mer vanlig anvendte fri-radikalinitiatorer eller -katalysatorer omfatter: alkylperoksyder som tert-butylhydroperoksyd og di-tert-butylperoksyd, acyl- og aroylperoksyder som dibenzoylperoksyd, perbenzosyre, dilaurylperoksyd, perlaursyre og acetylbenzoylperoksyd, azoforbindelser som azo-bis-isobutyronitril, dimetylazodiisobutytrat, azo-bis-1-fenyletan og alkali-metallazodisulfonater og liknende. Generelt anvendes fri-radikal-

initiatorene eller -katalysatorene i en mengde fra omkring 0,001 til omkring 5,0% basert på den samlede vekt av de polymeriserbare bestanddeler.

Den anvendte polymerisasjonstemperatur er generelt avhengig av satsens størrelse, mengden av tilstedeværende katalysator, molekylvekten som ønskes oppnådd og aktiveringsenergien av polymerisasjonsreaksjonen. Polymerisasjonshastigheten øker med økende temperatur. På grunn av at kraftigere eksotermiske reaksjoner opptrer ved høyere temperaturer og øker faren for ukontrollerbare reaksjoner, anvendes høyere temperaturer fortrinnsvis i prosesser hvor polymerisasjonsvarmen kan fjernes under styrte betingelser, for eksempel i omrørte kar og i vannkjølte rør gjennom hvilke de polymeriserbare eller delvis polymeriserte materialene kontinuerlig føres. Polymerisasjonsreaksjonen gjennomføres ved en temperatur som ligger ved eller over aktiveringstemperaturen for den anvendte spesielle fri-radikal-katalysator, men under kokepunktet for de tilstedeværende monomerer ved de anvendte trykk. Typiske anvendte polymerisasjonstemperaturer for satsvise reaksjoner ved atmosfæretrykk ligger i området fra omkring 60°C til omkring tilbakeløpstemperaturen for monomerblandingen. Reaksjonstiden varierer fra omkring 6 til omkring 48 timer eller mer ved atmosfæretrykk og satsvis operasjon. Imidlertid kan økonomiske- og driftsbetingelser som bruken av trykk eller vakuum, bestemme anvendelsen av høyere eller lavere temperaturer. Polymerisasjonen kan utføres ved egnede metoder som masse- eller oppløsningsmiddel-polymerisasjon i satsvis, halvkontinuerlig eller kontinuerlig prosess. Hvis et oppløsningsmiddel anvendes kan dette være hvilket som helst ekte organisk oppløsningsmiddel, det vil si en væske som ikke reagerer i systemet, men som er i stand til å løse de reaktive komponenter. Typiske velkjente oppløsningsmidler omfatter de klorerte, keton-, ester og hydrokarbonoppløsningsmidler, som for eksempel xylen, benzen, toluen, heksan, cyklopentan, 1,1,1-trikloretylen, etylacetat, metyletylketon, dioksan, 1,1,2-trikloretan, tetrakloretan og liknende.

Polymerisasjonsreaksjonen kan avsluttes før fullstendig polymerisasjon, hvor en partielt polymerisert blanding ønskes. Polymerisasjonsgraden kan bestemmes ved periodiske molekylvektsbestemmelser av prøver som tas fra reaksjonsblandingen. Når den gjennomsnittlige molekylvekt av polymeren er tilfredsstillende, idet den er styrt ved reaksjonsbetingelser som omfatter tid, tem-

peratur, katalysator og monomertype, kan polymeren eller de delvis polymeriserte monomerer, om ønskes, løses i hvilket som helst egnet oppløsningsmiddel og lagres for senere bruk. De polymere ifølge den foreliggende oppfinnelse er i det vesentlige lineære og har en hovedkjede av karbon-til-karbon bindinger og inneholder silisium i sidegrenene av denne. Med uttrykket "i det vesentlige lineær" menes en polymer som når en 5 grams prøve oppvarmes i 100 ml oppløsningsmiddel under tilbakeløp, for eksempel toluen, i omkring 30 minutter, blir prøven i det vesentlige oppløst og fri for geler. Hvis en delvis polymerisert lineær monomerblanding skal anvendes som belegningsmateriale kan polymerisasjonen fullføres in situ på overflaten av et underlag ved ytterligere anvendelse av varme. For å oppnå ytterligere variasjoner i egenskapene til det endelige plastprodukt, kan vel kjente additiver som plastiseringsmidler, reaktive eller ikke reaktive plaster, fargestoffer, pigmenter, fuktemidler og blandinger av disse blandes med plasten. Hydrolyse av de hydrolyserbare grupper festet til silisiumatomene kan fremmes ved forhåndsbehandling av et underlag med hvilket som helst passende hydrolyseringsmiddel, slik som en fortynnet oppløsning av eddiksyre eller natriumhydroksyd, eller ved blanding av det hydrolyserende materiale med polymeren før belegningsoperasjonen.

Det overraskende bedre resultat oppnådd ved de polymere belegningsmaterialene ifølge den foreliggende oppfinnelse kan tilskrives mange faktorer. Eksempelvis kan den markerte varighet av belegningsmaterialet skyldes den kjensgjerning at disse organosilisiumpolymerer kleber ytterst godt til de undersøkte underlagene. Fremragende klebeevne oppnås når organosilisiumforbindelsene ifølge oppfinnelsen anvendes på glass- eller liknende silikatiske overflater. Belegg fremstilt fra organosilisiumpolymerene ifølge oppfinnelsen har glatte ytterflater som er ytterst motstandsdyktige mot avflising og avflakning. De faste platterpolymerer kan brukes til å danne forskjellige belegg på metall, tre, tekstiler, papir og liknende. Når disse organosilisiumforbindelser anvendes ved belegging av xerografiske bærere, blir bærernes levetid uventet forlenget, spesielt hva angår tonerslagfasthet. Dessuten synes de hydrofobe egenskapene til plastene ifølge oppfinnelsen på en ukjent måte å bidra til stabiliteten av de triboelektriske egenskaper til de belagte xerografiske bærerne.

De følgende eksempler forklarer, beskriver og sammenlikner

fremgangsmåter for fremstilling av de terpolymere organosilisiumforbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse samt anvendelsen av dem for beleggingsformål. De angitte prosenter og deler er basert på vekt hvis ikke annet spesielt er angitt.

I det følgende er eksemplene I til XII utført ved å vaske akrylat- eller metakrylatmonomerer med en natriumhydroksydoppløsning for å fjerne inhibitorer, hvorefter vaskes med avionisert vann. Disse monomerer og oppløsningsmiddel, hvis sådant anvendes, tørkes med vannfri magnesiumsulfat i 10 til 24 timer hvorefter de filtreres. Hvis ikke annet er angitt, destilleres de umettete organosilisiumforbindelser ved redusert trykk før polymeriseringen.

EKSEMPEL I

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført 65 deler styren, 35 deler n-butylmetakrylat, 5 deler vinyltrietoksysilan og 2,5 deler di-tert-butylperoksyd. Reaksjonsbeholderen ble så spylt med tørr argongass innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til omkring 93°C ved atmosfæretrykk og under omrøring 48 timer. Den resulterende styren/n-butylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra reaksjonsbeholderen. Den gjennomsnittlige molekylvekt til terpolymeren bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 800.000. Omtrent 10 deler av terpolymeren ble oppløst i 90 deler toluen og påført en glasslide. Etter tørking kunne det resulterende harde, glansfulle belegget ikke fjernes ved å trykke og deretter rive av "Scotch Cellophane Brand Tape" fra beleggets overflate.

EKSEMPEL II

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 15 deler styren, ca. 85 deler metylmetakrylat, ca. 5 deler vinyltrietoksysilan og ca. 2,5 deler di-ter-butylperoksyd. Beholderen ble spylt med tørr argongass som ble innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble deretter oppvarmet til omkring 93°C ved atmosfæretrykk under omrøring i 48 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble så kjølt og fjernet fra reaksjonsbeholderen. Den gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 370.000. En ca. 10% oppløsning av terpolymeren oppløst i toluen ble påført på 600 mikrons glasskuler. Etter tørking ble glasskulene tromlet i en roterende,

syindrisk vibrasjonsinnretning av glass som hadde en diameter på 57 mm og en omkretshastighet på 42 m/min, i 240 timer. En undersøkelse av de tromlete kuler viste ingen avflaking eller avflising av belegget.

EKSEMPEL III

En keramikreaksjonsbeholder ble tilført ca. 15 deler styren, ca. 85 deler metylmetakrylat, ca. 5 deler delvis polymerisert vinyltrietoksysilan og ca. 2,5 deler di-tert-butylperoksyd. Beholderen ble spylt med tørr nitrogengass som ble innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 90°C ved atmosfæretrykk under omrøring i ca. 24 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 350.000. En ca. 25% oppløsning av terpolymeren i toluen ble påført som et tynt belegg rundt ytterflaten av et "Pyrex" reagensglass. Reagensglasset holdt sammen selv om glasset knustes ved å slå det belagte reagensglass mot en hard bordflate.

EKSEMPEL IV

En trykkbeholder utstyrt med røreorgan ble tilført ca. 15 deler styren, ca. 85 deler metylmetakrylat, ca. 5 deler vinyltrietoksysilan og ca. 2 deler di-tert-butylperoksyd. Den under trykk satte beholder ble spylt med tørr argongass innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble deretter oppvarmet til 120°C under omrøring i 24 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble så kjølt og fjernet fra reaksjonsbeholderen. Den gjennomsnittlige molekylvekt til terpolymeren bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 200.000. Terpolymeren ble påført som et tynt belegg på en tynn stålplate. Ingen avskalling eller avflaking kunne iakttas når den belagte stålplaten ble brettet sammen.

EKSEMPEL V

En reaksjonsbeholder av rustfritt stål ble tilført ca. 65 deler styren, ca. 35 deler n-butylmetakrylat, ca. 5 deler ikke-destillert vinyltrietoksysilan og ca. 2,5 deler di-tert-butylper-

oksyd. Beholderen ble spylt med tørr nitrogengass innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 93°C ved atmosfæretrykk og under omrøring i ca. 48 timer. Den resulterende styren/n-butylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 800.000. Smeltete dråper av terpolymeren ble presset mellom to rene glass-slidene. Etterat terpolymeren var stivnet kunne ikke glass-slidene skilles fra hverandre uten å brytes i stykker.

EKSEMPEL VI

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 65 deler styren, ca. 35 deler n-butylmetakrylat, ca. 5 deler gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan og ca. 0,5 deler azobisisobutyronitril. Beholderen ble spylt med tørr nitrogengass som ble innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til omkring 80°C ved atmosfæretrykk under omrøring i 24 timer. Den resulterende styren/n-butylmetakrylat/gamma-metakryloksypropyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Den gjennomsnittlige molekylvekt til terpolymeren bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 350.000. Ca. 10 deler terpolymer ble oppløst i 90 deler dietylketon og påført på en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende glansfulle belegg ikke fjernes ved tapeprøven beskrevet i eksempel I.

EKSEMPEL VII

En glassformet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 65 deler styren, ca. 35 deler isobutylmetakrylat, ca. 5 vektdeler gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan og ca. 1,0 del azobisisobutyronitril. Beholderen ble spylt med tørr nitrogengass innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til ca. 85°C ved atmosfæretrykk under omrøring i 24 timer. Den resulterende styren/isobutylmetakrylat/gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 100.000. Belegg av denne terpolymer på kobbertråd hadde gode elektriske egenskaper og god elastisitet.

EKSEMPEL VIII

En reaksjonsbeholder av rustfritt stål ble tilført ca. 65 deler styren, ca. 35 deler etylmetakrylat, ca. 5 deler gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan og ca. 0,5 deler azobisisobutyronitril. Beholderen ble spylt med tørr argongass innført under reaktantenes nivå. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 80°C ved atmosfæretrykk under omrøring i 24 timer. Den resulterende styren/etylmetakryl/gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 250.000. Omtrent 10 deler av terpolymeren ble oppløst i omkring 90 deler toluen og påført på en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende belegg ikke fjernes ved tapeprøven beskrevet i eksempel I.

EKSEMPEL IX

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 85 deler styren, 15 deler etylakrylat, 5 deler vinyltrietoksysilan og 2,5 deler di-tert-butylperoksyd. Beholderen ble tettet og deretter blåst med nitrogengass som ble innført under reaktantene. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 90°C ved atmosfæretrykk under omrøring i 48 timer. Den resulterende styren/etylakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Den gjennomsnittlige molekylvekt til terpolymeren bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 350.000. Ca 10 deler terpolymer ble oppløst i 90 deler dietylketon og påført på en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende glansfulle belegg ikke fjernes ved tapeprøven beskrevet i eksempel I.

EKSEMPEL X

En reaksjonsbeholder av rustfritt stål ble tilført ca. 15 deler styren, 85 deler isobornylakrylat, 5 deler metakryloksypropyltrimetoksysilan og 0,5 deler azobisisobutyronitril. Beholderen ble blåst med tørr argongass innført under reaktantene. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til ca. 80°C ved atmosfæretrykk under omrøring i ca. 24 timer. Den resulterende styren/isobornylakrylat/metakryloksypropyltrimetoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige

molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 400.000. Smeltete dråper av terpolymeren ble presset mellom to rene glass-slides. Glass-slidene kunne ikke fjernes fra hverandre uten å brytes i stykker etterat terpolymeren var tørr.

EKSEMPEL XI

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 15 deler styren, 85 deler metylmetakrylat, 5 deler vinyltrietoksysilan og 2,5 deler di-tert-butylperoksyd og ca. 50 deler toluen. Beholderen ble spylt med tørr argongass innført under reaktantene. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til ca. 90°C ved atmosfæretrykk underomrøring i ca. 40 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 310.000. Ca. 10 deler av terpolymeren ble oppløst i 90 deler toluen og påført på en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende glansfulle belegg ikke fjernes ved tapeprøven beskrevet i eksempel I.

EKSEMPEL XII

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 15 deler styren, 85 deler metylmetakrylat, 5 deler vinyltrietoksysilan, 2,5 deler di-tert-butylperoksyd og ca. 38 deler toluen. Beholderen ble spylt med tørr argongass som ble innført under reaktantene. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til ca. 90°C ved atmosfæretrykk i ca. 48 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 601.000. Ca. 10 deler terpolymer ble oppløst i 90 deler dioksan og påført en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende belegg ikke fjernes ved tapeprøven som beskrevet i eksempel I.

EKSEMPEL XIII

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 15 deler styren, 85 deler metylmetakrylat, 2,5 deler vinyltrietoksysilan og 2,5 deler di-tert-butylperoksyd. Beholderen ble spylt med tørr argongass som ble tilført under reaktantene. Reaksjonsblan-

dingen ble oppvarmet til ca. 93°C ved atmosfæretrykk under omrøring i ca. 48 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/vinyltrietoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 450.000. Ca 10 deler terpolymer ble oppløst i 90 deler toluen og påført en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende belegg ikke fjernes fra glass-sli- den ved tapeprøven som beskrevet i eksempel I.

EKSEMPEL XIV

En glassforet reaksjonsbeholder ble tilført ca. 65 deler styren, 35 deler metylmetakrylat, 10 deler gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan og 0,5 deler azobisisobutyronitril. Beholderen ble blåst med tørr nitrogengass som ble innført under reaktantene. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til omkring 80°C ved atmosfæretrykk under omrøring i ca. 24 timer. Den resulterende styren/metylmetakrylat/gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan-terpolymer ble deretter kjølt og fjernet fra beholderen. Terpolymerens gjennomsnittlige molekylvekt bestemt ved lysspredningsteknikk var ca. 600.000. Ca. 10 deler terpolymer ble oppløst i 90 deler toluen og påført en glass-slide. Etter tørking kunne det resulterende belegg ikke fjernes ved tapeprøven som beskrevet i eksempel I.

Selv om spesielle materialer og betingelser er foreslått i ovennevnte eksempler av fremgangsmåten for fremstilling og anvendelse av forbindelsene ifølge den foreliggende oppfinnelse, er disse bare ment å illustrere oppfinnelsen. Forskjellige andre substituentter kan erstatte de ovennevnte med samme resultat.

Andre modifikasjoner vil være åpenbare for fagmannen og disse er ment å falle innenfor rammen av oppfinnelsen.

P A T E N T K R A V

1. Polymer fremstilt fra en polymeriserbar metakrylat- eller akrylatester og forbindelser utledet fra en polymeriserbar organo-silisiumforbindelse med en hydrolyserbar gruppe og en organisk gruppe som er bundet direkte til et silisiumatom og som inneholder en umettet karbon-til-karbon binding, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er en lineær addisjonsterpolymer av 0,5 - 99 vektsprosent av en styrenforbindelse, fortrinnsvis styren, 99 - 0,5 vektsprosent av en forbindelse valgt fra metakrylat- og akrylat-

estere og 0,5 - 50 vektspersent av en polymeriserbar organosiliumforbindelse valgt fra organosilaner, -silanoler og -siloksaner som har fra 1 til 3 hydrolyserbare grupper og i det minste en organisk gruppe direkte bundet til et silisiumatom og som inneholder en umettet karbon-til-karbon binding.

2. Polymer i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er en addisjonspolymer av 5 - 94,5 vektspersent av styrenforbindelsen, 94,5 - 5 vektspersent av en metakrylatforbindelse valgt fra metyl-, etyl-, propyl- og butylmetakrylater og 0,5 - 50 vektspersent av den polymeriserbare organosiliumforbindelse.

3. Polymer i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at organosiliumforbindelsen er vinyltri-
etoksysilan.

4. Polymer i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at organosiliumforbindelsen er gamma-
metakryloksypropyltrimetoksysilan.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.532.583, 2.983.719, 3.080.348