

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 945178 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **945178**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 77/20
C08G 77/38

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.05.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.11.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.11.1994**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **06.05.1993 PCT/EP1993/001113**
Internationell ansökan - International
application

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

07.05.1992 DE 4215076

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Herzig, Christian, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Rengstl, Alfred, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

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

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

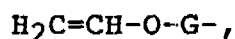
Vinyylioksiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, niiden valmistus ja käyttö

Vinyloxigrupphaltiga siloxanopolymerer, deras framställning och användning

Vinyylioksiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, niiden valmistus ja käyttö. - Vinyloxigrupphaltiga siloxankopolymerer, deras framställning och användning.

Keksintö koskee vinyylioksiryhmiä sisältäviä siloksaanikopolymeerejä samoin kuin menetelmää niiden valmistamiseksi. Edelleen keksintö koskee valolla verkkoutettavia koostumuksia vinyylioksiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien pohjalta.

Julkaisusta EP-B 105 341 tunnetaan organopolysiloksaanit, jotka sisältävät kutakin molekyyliä kohden vähintään yhden Si-liittyneen vinyylioksifunktionaalisen ryhmän, jolla on kaava

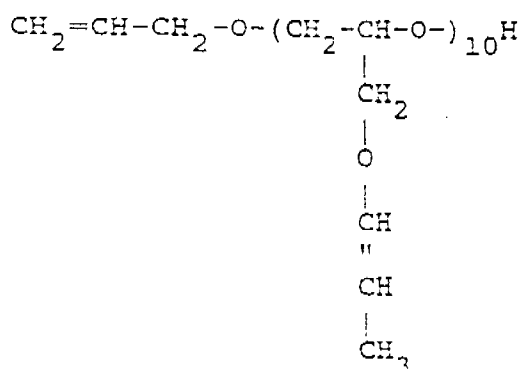


jolloin G on alkyleeniryhmä tai alkyleeniryhmä, jonka keskeyttää vähintään yksi kahdenarvoinen heteroryhmä, kuten -O-, kahdenarvoinen fenyleeniryhmä tai substituioitu kahdenarvoinen fenyleeniryhmä, tai tällaisten heteroryhmien yhdistelmät. Nämä organopolysiloksaanit saadaan valmistamalla yhdisteen, jossa on allyyli- ja vinyylioksiryhmä ja liittämällä tämän yhdisteen organopolysiloksaanien SiH-ryhmiin, jolloin hydrosilylointi tapahtuu vain allyyliryhmään. Julkaisussa EP-B 105 341 kuvataan edelleen valolla varkkoutettavat koostumukset, jotka sisältävät edellä mainittuja organopolysiloksaaneja, samoin kuin oniumsuolat, jotka katalysoivat näiden organopolysiloksaanien katioonista polymerointumista.

Teoksesta Chemical Abstracts 107,176221q tunnetaan joustavien linssien valmistukseen silaani, jossa on vinyylioksipropyyliryhmä ja vähintään yksi trimetyylisiloksiryhmä, ja joka saadaan allyylivinyylieetterien hydrosilyloinnilla trimetyylisiloksiryhmiä sisältävällä silaanilla, jolloin additio tapahtuu allyyliryhmään.

Julkaisuissa US-A 5,057,549 ja CA-A 20 35 396 kuvataan propenylioksiryhmiä sisältävät organopolysiloksaanit tai propenylioksiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, jotka valmistetaan kaksivaiheisella menetelmällä liittämällä kaksi tai useampia kuin kaksi allyylioksiryhmää sisältäviä yhdisteitä organopolysiloksaanien SiH-ryhmiin ja muuttamalla allyylioksiryhmät seuraavaksi propenylioksiryhmiksi kaksoissidoksen toisiintumisella.

Julkaisusta US-A 5,145,915 tunnetaan mielivaltaisen lukumäärän substituoituja vinyylieetteriryhmiä sisältävät organopolysiloksaanit, jotka valmistetaan hydrosilyloinnilla, ts. SiH-ryhmiä sisältävän organopolysiloksaanin reaktiolla polyoksialkyleeni-eetterin kanssa, esimerkiksi sellaisen, jolla on kaava

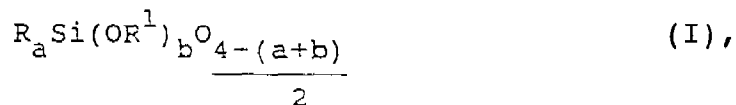


jolloin additio tapahtuu allyyliryhmään.

Tehtävänä oli aikaansaada vinyylioksiryhmiä sisältäviä siloksaanikopolymeerejä, jotka voidaan valmistaa yksinkertaisella menetelmällä, jolloin menetelmä sallii useamman kuin yhden vinyylioksiryhmän liittämisen piiatomiin. Lisäksi tehtävänä oli aikaansaada vinyylioksiryhmiä sisältäviä siloksaanikopolymeerejä, jotka verkkoutuvat erityisen nopeasti valon, erityisesti ultraviolettivalon vaikutuksesta kationisen polymeroitumisen tapahtuessa. Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön avulla.

Keksinnön kohteena ovat vinyylioksiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, jotka sisältävät

(a) kaavan I mukaisia siloksaaniyksiköitä



jolloin R't ovat samoja tai erilaisia, mahdollisesti halogenoituja hiilivetyryhmiä, joissa on 1 - 18 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

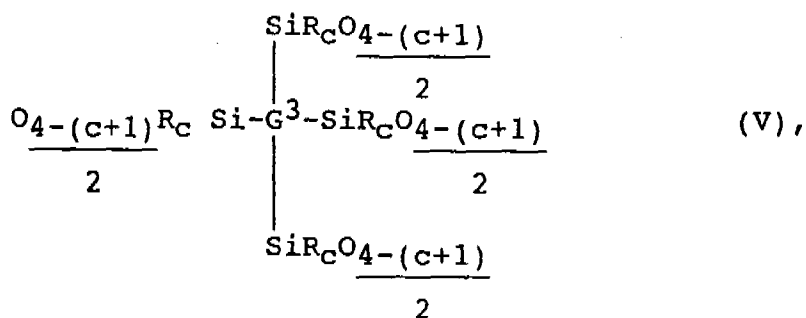
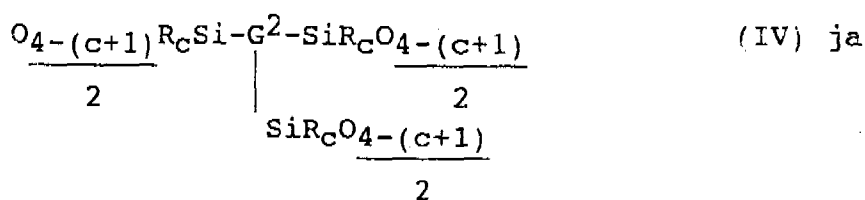
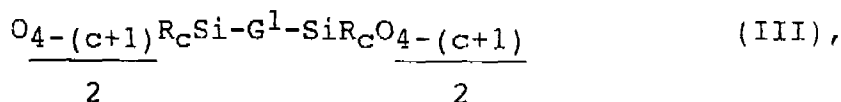
R¹'t ovat samoja tai erilaisia alkyyli-ryhmiä, joissa on 1 - 4 hiiliatomia kussakin ryhmässä, jotka voi olla substituoitu eetterihappiatomilla,

a on 0, 1, 2 tai 3,

b on 0, 1, 2 tai 3

ja summa a + b ei ole suurempi kuin 3,

(b) kukin molekyyli vähintään yhden yksikön kaavojen (II), (III), (IV) ja (V) mukaisista yksiköistä



jolloin ryhmällä R on sille edelle ilmoitettu merkitys,
 c on 0, 1 tai 2,

G on ryhmä, jolla on kaava



jolloin

Y on kahdenarvoinen, kolmenarvoinen, neljänarvoinen, viidenarvoinen tai kuudenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

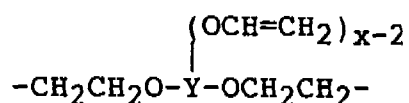
joka voi olla substituoitu ryhmillä, joilla on kaava

- OH
- OR² (jolloin R² on alkyyliryhmä, jossa on 1 - 6 hiiliatomia kussakin ryhmässä)
- OSiR₃ (jolloin R³ on metyyli-, etyyli-, isopropyyli-, tert-butyyl- tai fenyyli-ryhmä)
- $\begin{array}{c} \text{OCR}^2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (jolloin ryhmä R² on edellä ilmoitettu) tai
- X (jolloin X on halogeeniatomi)

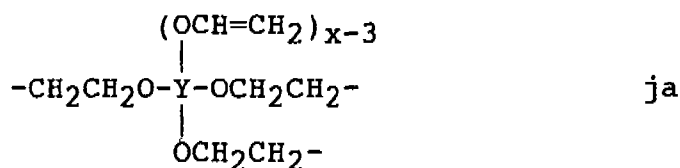
tai jonka voi keskeyttää vähintään yksi happiatomi, yksi karboksyyli- tai yksi karbonyyliryhmä, ja

x on 2, 3, 4, 5 tai 6,

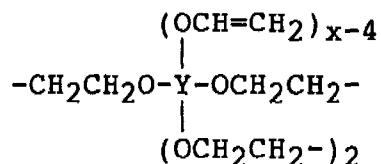
G^1 on ryhmä, jolla on kaava



G^2 on ryhmä, jolla on kaava



G^3 on ryhmä, jolla on kaava



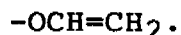
jolloin Y:llä ja x:llä on niille yllä annettu merkitys.

Vinyylioksiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit sisältävät erikoisesti kaavan (I) mukaisia siloksaaniyksiköitä, kukin molekyyli vähintään yhden kaavan (II) mukaisen siloksaaniyksikön ja kukin molekyyli vähintään yhden yksiköistä, joilla on kaava (III), (IV) tai (V).

Edelleen keksinnön kohteena on menetelmä vinyylioksiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien valmistukseen, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että useampia kuin yhden vinyylioksiryhmän sisältävä yleisen kaavan (1) mukainen orgaaninen yhdiste



jossa Y:llä ja x:llä on niille yllä ilmoitettu merkitys, saatetaan reagoimaan organopolysiloksaanin (2) kanssa, jossa on vähintään yksi Si-liittynyt happiatomi kussakin molekyylissä, Si-liittyneen vedyn alifaattiseen kaksoissidokseen edistävän katalysaattorin (3) läsnä ollessa, jolloin käytetty alifaattisen kaksoissidoksen suhde orgaanisessa yhdisteessä (1) Si-liittyneeseen vetyyn organopolysiloksaanissa (2) on sellainen, että saadaan vinyylioksiryhmiä sisältäviä siloksaanikopolymeerejä, joissa on keskimäärin vähintään yksi vinyylioksiryhmä, jolla on kaava



Tekniikan tasolla, kuten jo mainitussa julkaisussa EP-B 105 341, ei kuvata vinyylioksiryhmiä sisältäviä siloksaanikopoly-meerejä eikä ollut odotettavissa, että sellaisia voidaan saada lisäämällä (hydrosilyloimalla) SiH-ryhmiä vinyylioksiryhmiin, koska julkaisun EP-B 105 341 mukaan vinyylioksiryhmän liittämisen organopolysiloksaaniin onnistuu vain hydrosilyloimalla yhdistettä, joka sisältää allyyliryhmän ja vinyylioksiryhmän, jolloin additio tapahtuu allyyliryhmään.

Erikoisesti x on 2, 3 tai 4, ja Y on kahdenarvoinen, kolmenarvoinen tai neljänarvoinen ryhmä.

Keksinnön mukaisilla, vinyylioksiryhmiä sisältävillä organopolysiloksaaneilla on erikoisesti viskositeetti $5 - 5 \cdot 10^5$ mPa·s 25 °C:ssa, edullisesti 50 - 50 000 mPa·s 25 °C:ssa.

Siloksaaniosuus keksinnön mukaisissa vinyylioksiryhmiä sisältävissä siloksaanikopolymeereissä on erikoisesti 20 - 90 paino-%, vinyylioksiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien kokonaispainosta.

Esimerkkejä ryhmistä R ovat alkyyli-ryhmät, kuten metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, iso-propyyli-, 1-n-butyli-, 2-n-butyli-, iso-butyli-, tert-butyli-, n-pentyyli-, iso-pentyyli-, neo-pentyyli-, tert-pentyyli-ryhmä; heksyyli-ryhmät kuten n-heksyyli-ryhmä; heptyyli-ryhmät kuten n-heptyyli-ryhmä; oktyyli-ryhmät kuten n-oktyyli-ryhmä ja iso-oktyyli-ryhmät, kuten 2,2,4-trimeetylipentyyli-ryhmä; nonyyli-ryhmät kuten n-nonyyli-ryhmä; dekyyli-ryhmät kuten n-dekyyli-ryhmä; dodekyyli-ryhmät kuten n-dodekyyli-ryhmä; oktadekyyli-ryhmät kuten n-oktadekyyli-ryhmä; sykloalkyyli-ryhmät kuten syklopentyyli-, sykloheksyyli-, sykloheptyyli-ryhmät ja metyylisykloheksyyli-ryhmät; ariyli-ryhmät, kuten fenyyli-, naftyyli-, antryyli- ja fenantryyli-ryhmä; alkaryyli-ryhmät, kuten o-, m-, p-tolyyli-ryhmät; ksylyyli-ryhmät ja etyy-

lifenyyliryhmät; ja aralkyyliiryhmät, kuten bentsyyliiryhmä, α - ja β -fenyylietyyliiryhmä. Edullinen on metyyliiryhmä.

Esimerkkejä halogenoiduista ryhmistä R ovat halogeenialkyyli-ryhmät, kuten 3,3,3-trifluori-n-propyyliiryhmä, 2,2,2,2',2',2'-heksafluori-isopropyyliiryhmä, heptafluori-isopropyyliiryhmä, ja halogeeniaryyliiryhmät, kuten o-, m-, ja p-kloorifenyyliiryhmä.

Esimerkkejä alkyyliiryhmistä R^1 ovat metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, iso-propyyli-, 1-n-butyli-, 2-n-butyli-, iso-butyli- ja tert-butyliiryhmä. Edullisia ovat metyyli- ja etyyliiryhmä. Esimerkkejä alkyyliiryhmistä R^1 , jotka on substituoitu eetterihappiatomilla, ovat metoksietyleni- ja etoksietyleniiryhmä.

Esimerkkejä alkyyliiryhmistä R^2 ovat metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, iso-propyyli-, 1-n-butyli-, 2-n-butyli-, iso-butyli-, tert-butyli-, n-pentyli-, iso-pentyli-, neo-pentyli-, tert-pentyliiryhmä ja heksyyliiryhmät, kuten n-heksyyliiryhmä.

Edullisia vinyylioksiryhmiä sisältävinä siloksaanikopolymeereinä ovat sellaiset, jotka sisältävät

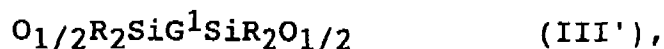
(a) kaavan (I') mukaisia siloksaaniyksiköitä



(b) kukin molekyyli vähintään kaksi kaavan II' mukaisia siloksaaniyksikköä

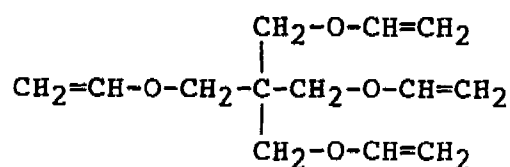
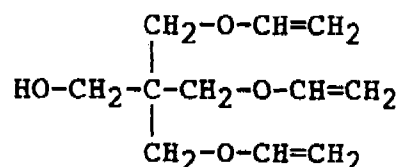
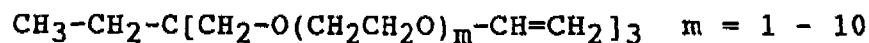
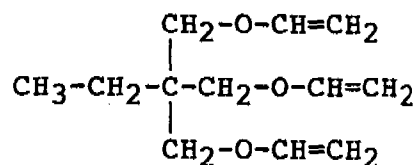
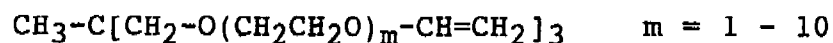
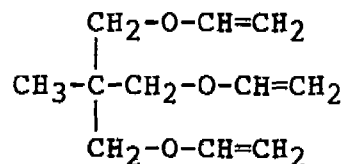
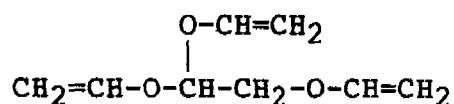
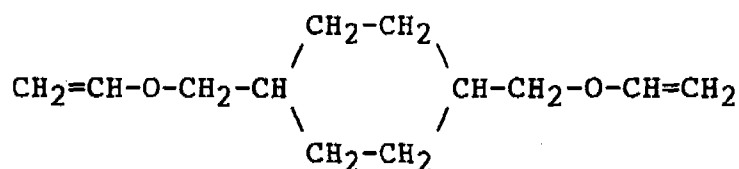
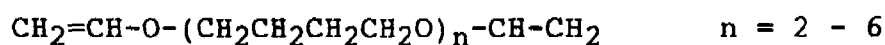
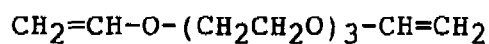
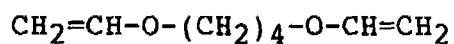
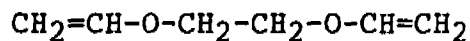


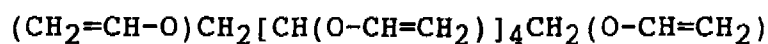
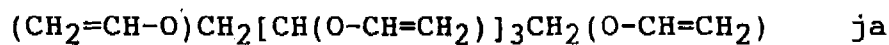
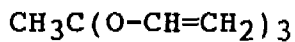
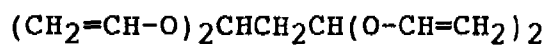
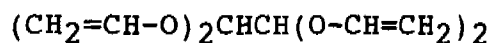
kukin molekyyli vähintään yhden kaavan III' mukaisen yksikön



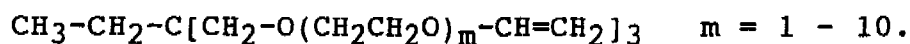
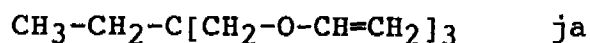
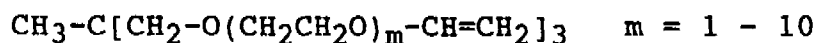
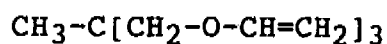
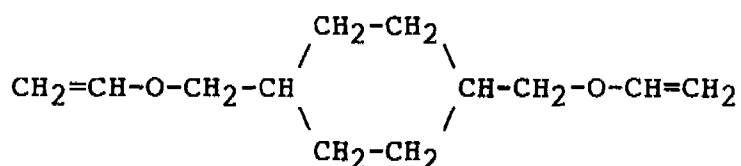
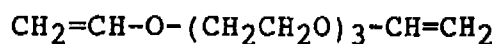
jolloin ryhmillä R, G ja G^1 on niille edellä ilmoitettu merkitys.

Esimerkkejä kaavan (1) mukaisesta useamman kuin yhden vinyylioksi-ryhmän sisältävästä orgaanisesta yhdisteestä, jota käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat sellaiset, joilla on kaava

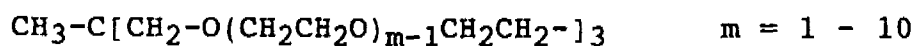
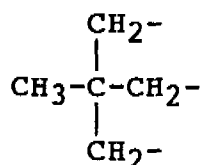
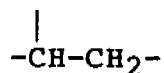
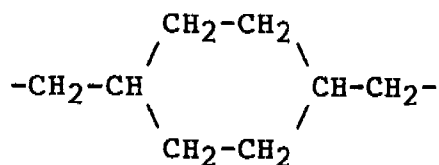
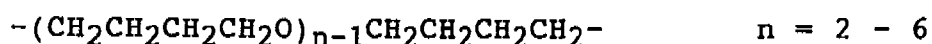
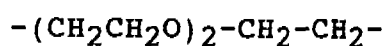
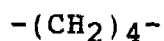
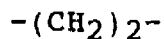


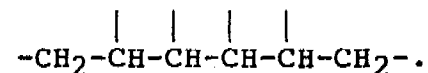
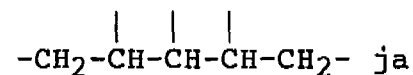
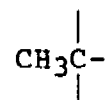
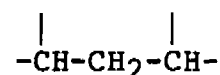
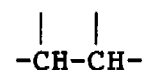
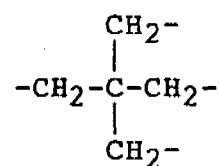
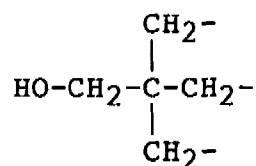
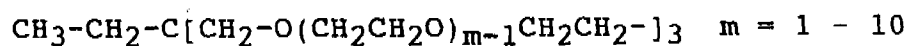
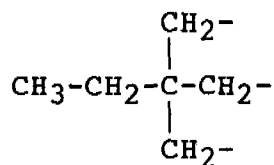


Edullisia esimerkkejä orgaanisesta yhdisteestä (1) ovat



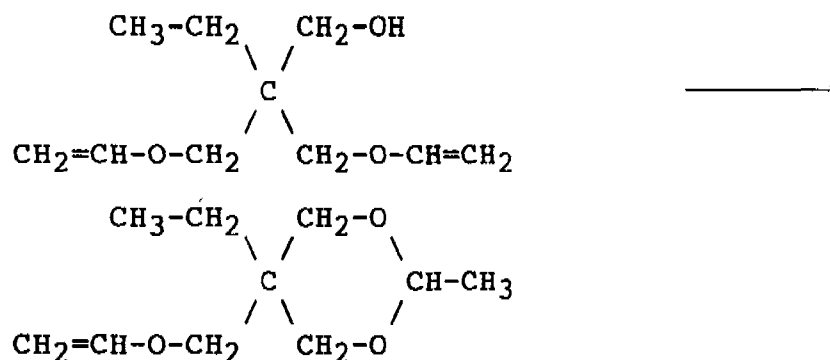
Esimerkkejä ryhmästä Y ovat sellaiset, joilla on kaava





Menetelmiä orgaanisten yhdisteiden (1) valmistukseen kuvataan esimerkiksi kansainvälisessä PCT-patenttihakemuksessa WO 91/05756. Valmistuksen pohjana on ammattimiehen tuntema vinylointi Reppe'n mukaan, jossa alkoholit saatetaan reagoimaan katalyyttisesti asetyleenin kanssa.

Teknisten vinyylieetterien tyypillisiä epäpuhtauksia ovat vinyylieetterialkoholit, joita jää sisältymään epätäydellisen vinyloinnin kautta "välituotteina", samoin kuin mahdollisesti niiden seuraajatuotteet, joita muodostuu itsesyklisoitumisella, kuten esimerkiksi

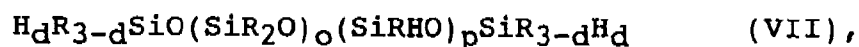


Erikoisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään organopolysiloksaaneina (2), joissa on vähintään yksi Si-liittynyt happiatomi, sellaisia, jotka ovat yleisen kaavan (VI) mukaisia



jolloin R:llä on sille edellä ilmoitettu merkitys,
 e on 0 tai 1, keskimäärin 0,005 - 1,0,
 f on 0, 1, 2 tai 3, keskimäärin 1,0 - 2,5 ja
 summa e + f ei ole suurempi kuin 3.

Edullisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään organopolysiloksaaneina (2), joissa on vähintään yksi Si-liittynyt happiatomi, sellaisia, jotka ovat yleisen kaavan (VII) mukaisia



jolloin R:llä on sille edellä ilmoitettu merkitys,
 d on sama tai erilainen ja on 0 tai 1,
 o on 0 tai kokonaisluku 1 - 1 000 ja
 p on 0 tai kokonaisluku 1 - 6.

Erityisen edullisesti sisältävät keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt organopolysiloksaanit (2) 2 - 6 Si-liittynyttä happiatomia kussakin molekyylissä.

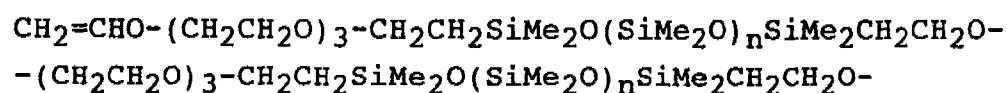
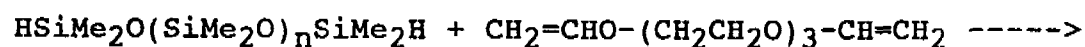
Organopolysiloksaaneilla (2), joissa on vähintään yksi Si-liittynyt happiatomi kussakin molekyylissä, on erikoisesti viskositeetti 0,5 - 20 000 mPa·s 25 °C:ssa, edullisesti 5 - 1 000 mPa·s 25 °C:ssa.

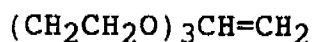
Edullisia esimerkkejä kaavan (VII) mukaisista organopolysiloksaaneista ovat sekapolymeraatit dimetyylivetysiloksaani- ja dimetyylisiloksaaniyksiköistä, sekapolymeraatit dimetyylivetysiloksaani-, dimetyylisiloksaani- ja metyylivetysiloksaaniyksiköistä, sekapolymeraatit trimetyylisiloksaani- ja metyylive-
tysiloksaaniyksiköistä ja sekapolymeraatit trimetyylisiloksaani-, dimetyylisiloksaani- ja metyylivetysiloksaaniyksiköistä.

Menetelmät vähintään yhden Si-liittyneen happiatomin kussakin molekyylissä sisältävien organopolysiloksaanien valmistamiseksi, myös edullista tyyppiä olevien, ovat yleisesti tunnettuja.

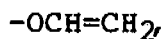
Orgaanista yhdistettä (1) käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä sellaiset määrät, että alifaattista kaksoissidosta orgaanisessa yhdisteessä (1) on suhteessa organopolysiloksaanissa (2) olevaan Si-liittyneeseen vetyyn erikoisesti 1,5:1 - 20:1, edullisesti 2:1 - 10:1. Orgaanista yhdistettä (1) voidaan yhdistää organopolysiloksaanin (2) kanssa sen funktionaalisuudesta ja molekyylimassasta riippuen lähes mielivaltaisesti hyvin laajoissa rajoissa. Mutta suhde C=C : SiH yli 20 : 1 johtaa yksinomaan orgaanisen yhdisteen (1) monohydrosilylointiin, mikä ei ole edullista.

Orgaanisen yhdisteen (1), kuten trietyleeniglykolidivinyylieetterin reaktio organopolysiloksaanin (2), kuten α,ω -divetydimetyylipolysiloksaanin kanssa katalysaattorin (3) läsnä ollessa etenee seuraavan reaktiokaavion mukaan:





Reaktion kulku ja täten saatu lopputuote riippuu ratkaisevasti orgaanisessa yhdisteessä (1) olevan C=C-kaksoissidoksen käytetystä suhteesta Si-liittyneeseen vetyyn organopolysiloksaanissa (2). Kulloinkin käytetyn suhteen C=C : SiH mukaan, jolloin suhteen C=C : SiH on aina oltava yli 1, saadaan siloksaanikopolymeerejä, joissa on ketjun päässä ja pitkin ketjua (esimerkiksi käyttäessä orgaanista yhdistettä (1), jossa on useampia kuin 2 vinyylioksiiryhmää) vapaita vinyylioksiiryhmiä, joilla on kaava



jolloin pitkin ketjua voi tapahtua haaroittumisia pitkin ketjua olevien vapaiden vinyylioksiiryhmien organopolysiloksaanin (2) Si-liittyneiden happiatomien kanssa edelleen reagoimisen kautta.

Si-liittyneen vedyn alifaattiseen moninkertaiseen sidokseen liittymistä edistävinä katalysaattoreina (3) voidaan myös keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttää samoja katalysaattoreita, joita myös tähän asti on voitu käyttää edistämään Si-liittyneen vedyn liittymistä alifaattiseen kaksoissidokseen. Katalysaattoreiden (3) kohdalla ovat erikoisesti kyseessä metalli joukosta platinametallit, tai yhdiste tai kompleksit platinametallien joukosta. Esimerkkejä sellaisista katalysaattoreista ovat metallinen ja hienojakoinen platina, joka voi olla kantajilla, kuten piidioksidi, aluminiumoksidi tai aktiivihiili, platinan yhdisteet ja kompleksit, kuten platinahalogenidit, esimerkiksi PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, platina/olefiini-kompleksit, platina/alkoholi-kompleksit, platina/alkoholaattikompleksit, platina/eetteri-kompleksit, platina/aldehydikompleksit, platina/ketoni-kompleksit, mukaan lukien reaktiotuotteet $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:sta ja sykloheksanonista, platina/vinyylisiloksaani-kompleksit, kuten platina-1,3-divinyyli-1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaani-kompleksit, joissa on tai ei ole epä-

orgaanisesti sitoutuneen halogeenin pitoisuus, bis-(gamma-pikoliini)-platinadikloridi, trimetyleenidipyridiini-platinadikloridi, disyklopentadieeni-platinadikloridi, dimetyylisulfoksidi-etyleeniplatina-(II)-dikloridi samoin kuin julkaisun US-A 4,292,434 mukaiset platinatetrakloridin reaktiotuotteet olefiinien ja primäärisen amiinin tai sekundäärisen amiinin tai primäärisen ja sekundäärisen amiinin kanssa, kuten 1-okteeniin liuotetun platinatetrakloridin reaktiotuote sek-butyylimamiinin kanssa, ja julkaisun EP-B 110 370 mukaiset ammonium/platina-kompleksit, ja julkaisun EP-A 476 426 mukaiset rodiumin yhdisteet ja kompleksit, kuten rodiumkompleksit.

Katalysaattoria (3) tulee erikoisesti määriä 2 - 1 000 paino-ppm (paino-osaa kutakin miljoona paino-osaa kohden), edullinen määriä 10 - 50 paino-ppm, kulloinkin laskettuna alkuaineplatina ja orgaanisen yhdisteen (1) ja organopolysiloksaanin (2) kokonaispainon perusteella.

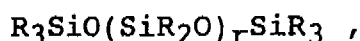
Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan erikoisesti ympäröivän ilmakehän paineessa, ts. noin 102,0 kPa:ssa (abs.); mutta se voidaan suorittaa myös korkeammissa tai alhaisemmissa paineissa. Lisäksi keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan erikoisesti lämpötilassa 50 - 170 °C, edullisesti 80 - 150 °C.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan mukana käyttää inertejä, orgaanisia liuottimia, vaikkakaan inerttien, orgaanisten liuottimien mukana käyttö ei ole edullista. Esimerkkejä inerteistä, orgaanisista liuottimista ovat tolueeni, ksyleeni, oktaani-isomeerit, butyyliasetaatti, 1,2-dimetoksietaani, tetrahydrofuraani ja sykloheksaani.

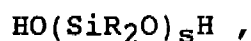
Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan valmistetuista, vinyylioksi-siryhmiä sisältävistä siloksaanikopolymeereistä poistetaan tislamalla erikoisesti ylimääräinen orgaaninen yhdiste (1) samoin kuin mahdollisesti mukana käytetty inertti orgaaninen liuotin.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan valmistetut, vinyylioksiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit tasapainotetaan mahdollisesti organopolysiloksaanin (4) kanssa.

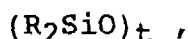
Organopolysiloksaaneiksi (4) valitaan erikoisesti sellaisia, jotka ovat suoraketjuisia, triorganosiloksipääteryhmiä sisältäviä organopolysiloksaaneja, joilla on kaava



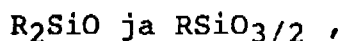
jolloin R:llä on sille edellä ilmoitettu merkitys ja r on 0 tai kokonaisluku arvoltaan 1 - 1 500, suoraketjuiset, hydroksyylipääteryhmiä sisältävät organopolysiloksaanit, joilla on kaava



jolloin R:llä on sille edellä ilmoitettu merkitys ja s on kokonaisluku arviltaan 1 - 1 500, sykliset organopolysiloksaanit, joilla on kaava



jolloin R:llä on sille edellä ilmoitettu merkitys ja t on kokonaisluku 3 - 12, ja sekapolymeraatit yksiköistä, joilla on kaava



jolloin R:llä on sille edellä ilmoitettu merkitys.

Mahdollisesti suoritettussa tasapainotuksessa käytetyn organopolysiloksaanin (4) ja vinyylioksiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien määrien suhteen määräävät ainoastaan vinyylioksiryhmien toivottu osuus mahdollisesti suoritettussa tasapainotuksessa valmistetuissa siloksaanikopolymeereissä ja toivottu keskimääräinen ketjunpituus.

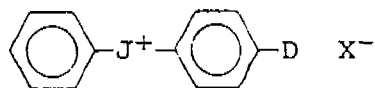
Mahdollisesti suoritettussa tasapainotuksessa käytetään erikoisesti emäksisiä katalysaattoreita, jotka edistävät tasapainotusta. Esimerkkejä sellaisista katalysaattoreista ovat alkali-hydroksidit, kuten natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi, trimetyyllibentsyyliammoniumhydroksidi ja tetrametyylliammoniumhydroksidi. Edullisia ovat alkali-hydroksidit. Alkali-hydroksideja käytetään erikoisesti määrät 50 - 10 000 paino-ppm (= osaa kutakin miljoonaa kohden), erityisesti 500 - 2 000 paino-ppm, kulloinkin käytetyn vinyylioksisiryhmiä sisältävän siloksaanikopolymeerin ja käytetyn organopolysiloksaanin (4) kokonaispainon perusteella. Happamien tasapainotuskatalysaattorien käyttö on tosin mahdollista, muttei kuitenkaan edullista.

Mahdollisesti suoritettu tasapainotus suoritetaan erikoisesti 100 - 150 °C:ssa ja ympäristön ilmakehän paineessa, ts. noin 102,0 kPa:ssa (abs.). Mutta haluttaessa voidaan käyttää myös korkeampia tai alhaisempia paineita. Tasapainotus suoritetaan erikoisesti 5 - 20 paino-%:ssa, kulloinkin käytetyn vinyylioksisiryhmiä sisältävän siloksaanikopolymeerin ja käytetyn organopolysiloksaanin (4) kokonaispainon perusteella, veteensekoitumattomassa liuottimessa kuten tolueenissa. Katalysaattori voidaan tehdä toimintakyvyttömäksi ennen tasapainotuksessa saadun seoksen jatkokäsittelyä.

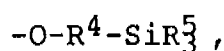
Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa jaksoittain, puolijatkuvasti tai täysin jatkuvasti.

Keksinnön mukaiset vinyylioksisiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit ovat kationisesti verkkoutuvia, esimerkiksi lisäämällä happoja, kuten suolahappoja, rikkihappoja tai p-tolueenisulfonihappoja. Keksinnön mukaiset vinyylioksisiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit verkkoutetaan erikoisesti valolla aloitetussa, kationisessa polymeroinnissa. Valolla aloitetussa verkkoutetussa käytetään katalysaattoreina erikoisesti onium-suoloja, kuten diaryyliodoniumsuoloja tai triaryylisulfoniumsuoloja, jotka tunnetaan julkaisusta EP-B 105 341 ja hakijan DE-patenttihakemuksesta P 41 42 327.5. Esimerkkejä sellaisista

oniumsuoloista ovat julkaisussa EP-B 105 341 kuvatut bis-(dodekyylifenyyl)i-jodoniumsuolat, kuten bis-(dodekyylifenyyl)i-jodoniumheksafluoriantimonaatti tai bis(dodekyylifenyyl)i-jodoniumheksafluoriarsenaatti tai DE-patenttihakemuksessa P 41 42 327.5 kuvatut jodoniumsuolat, joilla on kaava



jolloin D on ryhmä, jolla on kaava



jossa

R^4 on kahdenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 18 hiiliatomia kussakin ryhmässä, ja jonka mahdollisesti keskeyttää vähintään yksi happiatomi ja/tai rikkiatomi ja/tai karboksyyli-ryhmä, R^5 on yhdenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 18 hiiliatomia kussakin ryhmässä, ja jonka mahdollisesti keskeyttää vähintään yksi happiatomi, ja

X^- on tosylaatianioni tai heikosti nukleofiilinen tai ei-nukleofiilinen anioni Y^- , joka on $CF_3CO_2^-$, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , HSO_4^- , $CF_3SO_3^-$ tai $C_4F_9SO_3^-$.

Keksinnön kohteena on tämän vuoksi vinyylioksi-ryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien, erikoisesti kaavojen (I), (II) mukaisia yksiköitä ja mahdollisesti vähintään yhtä yksiköistä (III), (IV) tai (V) sisältävien, edullisesti kaavojen (I'), (II') ja (III') mukaisia yksiköitä sisältävien siloksaanikopolymeerien käyttö valolla verkkoutettavissa koostumuksissa, jotka pohjautuvat edellä mainittuihin siloksaanikopolymeereihin.

Keksinnön mukaiset vinyylioksi-ryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit verkkoutetaan erikoisesti ultraviolettivalolla, jolloin edullista on UV-valo, jonka aallonpituus on alueella 200 - 400 nm. UV-valo voidaan valmistaa esimerkiksi ksenon-, eloho-

peamatala-, elohopeakeski- tai elohopeasuurpainerlampuilla. Valolla verkkouttamiseen soveltuu myös valo, jonka aallonpituus on 400 - 600 nm, ts. nk. "halogeenivalo". Keksinnön mukaiset vinyylioksiiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit voidaan verkkouttaa valolla näkyvällä alueella, kun käytetään kaupassa tavallisia valoherkistäjiä.

Keksinnön mukaisten, vinyylioksiiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien kationinen polymerointi voidaan tietysti aloittaa myös tätä varten tavallisilla Brönsted- tai Lewishapoilla.

Keksinnön kohteena on lopulta myös keksinnön mukaisten, vinyylioksiiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien käyttö valolla verkkoutettavien päällysteiden valmistukseen.

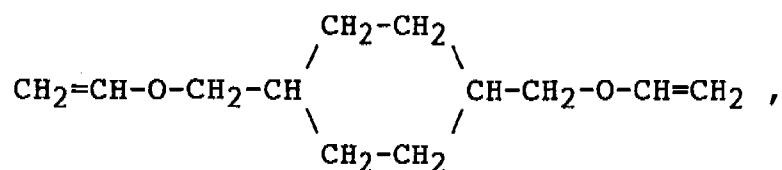
Keksinnön mukaisia, vinyylioksiiryhmiä sisältäviä siloksaanikopolymeerejä voidaan käyttää säteilyttämällä kovetettavissa painoväreissä.

Esimerkkejä pinnoista, joille keksinnön mukaisia päällysteitä voidaan lisätä, ovat sellaiset paperista, puusta, korkista, muovikalvot, esimerkiksi polyetyleenikalvot tai polypropyleenikalvot, keraamiset esineet, lasi, mukaan lukien lasikuidut, metallit, kartongit, mukaan lukien sellaiset asbestista, ja kudotusta - ja huovikekankaasta, joka on luonnollisista tai synteettisistä orgaanisista kuiduista.

Keksinnön mukaisten, vinyylioksiiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien levittäminen päällystettävälle pinnoille voi tapahtua mieluvaltaisella, päällysteiden nestemäisistä aineista valmistukseen sopivalla ja monin tavoin tunnetulla tavalla, esimerkiksi kastamalla, sivelemällä, valamalla, suihkuttamalla, valssaamalla, painamalla, esimerkiksi syväpainopäällystyslaitteella, terä- tai raakelipäällystyksellä.

Esimerkki 1:

Typpi-ilmakehässä lämmitetään 50 °C:seen 238 g vetydimetyylisiloksaani- ja dimetyylisiloksaaniyksiköistä olevaa sekapolymeeraattia, jonka viskositeetti on 11 mm²/s 25 °C:ssa, vastaten 0,5 g Si-liittynyttä vetyä, yhdessä 78,5 g:n kanssa vinyylieetteriä, jolla on kaava



ja joka on saatavissa yhtiöstä GAF Chem. Corp. kauppanimellä Rapi-Cure CHVE. Lisätään 4 mg platinaa H₂PtCl₆·H₂O:n isopropanoliliuoksen muodossa, minkä jälkeen reaktioseoksen lämpötila kohoaa noin 130 °C:seen. Tässä lämpötilassa annetaan reagopida vielä yhden tunnin ajan, jolloin saavutetaan yli 99-%:inen muutos. Saadaan 315 g kopolymeeriä, joka koostuu vuorottelevista siloksaani- ja alifaattisista eetterilohkoista, ja jonka viskositeetti on 90 mm²/s 25 °C:ssa. Valmistusmenetelmiä vastaten lineaarinen blokkikopolymeeri sisältää vinyylieetteripääteryhmiä, jolloin keskimääräinen molekyyli­massa on 1 900. Tuotteen pintajännitys on 22 mN·m⁻¹.

Esimerkki 2:

336 g α,omega-divetydimetyylipolysiloksaania, joka sisältää 0,149 % Si-liittynyttä vetyä, sekoitetaan turbulentisti 67 g:n kanssa trietyleeniglykolidivinyylieetteriä (saatavissa kauppanimellä Rapi-Cure DVE-3 yhtiöstä GAF-Corp.) ja lämmitetään noin 80 °C:seen. Lisätään typpi-ilmakehässä liuos, jossa on 14 mg platinatetrakloridia pienessä määrässä 1-okteenia, minkä jälkeen seos lämpenee 135 °C:seen. Pidetään tässä lämpötilassa vielä tunnin ajan, ja jäädytetään. Synteesiä vastaten tuotteella on lineaarisen blokkikopolymeerin rakenne dimetyylipolysiloksaani- ja polyglykoliketjuista, joissa on 2-vinyylieet-

teripääteryhmiä. Viskositeetti 25 °C:ssa on 235 mm²/s, keskimääräinen molekyylimassa noin 6 000. Siloksaaniosuus on noin 83 paino-% (¹H-NMR-spektristä).

Esimerkki 3:

403 g α,ω -divetydimetyylipolysiloksaania, jossa on yhteensä 0,25 g Si-liittynyttä vetyä, sekoitetaan typen alla 90 °C:ssa 42 g:n kanssa trietyleeniglykolidivinyylieetteriä (saatavissa kauppanimellä Rapi-Cure DVE-3 yhtiöstä GAF-Corp.). Siihen lisätään 24 mg heksaklooriplatinahappoa liuotettuna pieneen määrään isopropanolia. Sisälämpötilan kohoamisen jälkeen annetaan reagoida vielä 3 tunnin ajan 130 °C:ssa, kunnes konversio on yli 99-%:inen. Haihtuvat ainesosat poistetaan 100 °C:ssa ja 500 Pa:ssa, minkä jälkeen saadaan kirkasta öljyä, jonka viskositeetti on 220 mm²/s 25 °C:ssa. Rakenne vastaa periaatteessa esimerkin 2 polymeerituotetta, jolloin siloksaaniketjun pituus on nyt suurempi, mutta dimetyylipolysiloksaaniketju vuorottelee polyglykoliketjun kanssa harvemmin. Suunnilleen samalla keskimääräisellä molekyylimassassa siloksaaniosuus on nyt 91 paino-%.

Esimerkki 4:

170 g trimetyylisiloksaani-, dimetyylisiloksaani- ja vetymetyylisiloksaaniyksiköistä olevaa sekapolymaraattia, jonka viskositeetti on 90 mm²/s 25 °C:ssa, ja yhteensä 80 mg Si-liittynyttä vetyä, sekoitetaan 29,5 g:n kanssa Rapi-Cure CHVE-vinyylieetteriä, joka on kuvattu esimerkissä 1, ja 4 mg:n kanssa platinaa PtCl₄:n 1-okteeniliuoksen muodossa. Kuumennetaan 3 tuntia typen alla 120 °C:seen, stripataan haihtuvat osuudet pois 500 Pa:ssa, ja saadaan kirkasta öljyä, jonka viskositeetti on 280 mm²/s 25 °C:ssa. Kopolymeerillä on haaroitunut rakenne, jolloin siloksaaniketjut ovat silloittuneet alifaattisen eetterin kautta, ja samanaikaisesti niissä on lateraalisia vinyylieetteriryhmiä. Se sisältää noin 0,3 mol vinyylieetterikaksoissidoksia kg:tä kohden.

Esimerkki 5:

170 g trimetyylisiloksaani-, dimetyylisiloksaani- ja vetymetyylisiloksaaniyksiköistä olevaa sekapolymeraattia, jonka viskositeetti on $90 \text{ mm}^2/\text{s}$ 25°C :ssa, sekoitetaan 20 g:n kanssa Rapi-Cure DVE-3-vinyylieetteriä, joka on kuvattu esimerkissä 2, ja lämmitetään typpi-ilmakehässä 100°C :seen. Kun on lisätty 10 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$:ta pieneen isopropanolimäärään liuotettuna, sisälämpötila kohoaa juuri ja juuri 120°C :seen, jossa sitä pidetään vielä 3 tunnin ajan. Kun haihtuvat ainesosat on poistettu tyhjössä 500 Pa:ssa, saadaan suodatuksen jälkeen 175 g siloksaaniketjuista olevaa haaroittunutta blokkikopolymeraattia, jossa on polyglykolisiltoja ja SiC-liittyneitä vinyylieetteriryhmiä. Polymeerituotteen viskositeetti on $1\,200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 25°C :ssa ja sisältää noin 0,25 mol vinyylieetterikaksoissidoksia kg:tä kohden.

Esimerkki 6:

202 g Rapi-Cure DVE-3-vinyylieetteriä, joka on kuvattu esimerkissä 2, sekoitetaan 4 mg:n kanssa platinaa platina-1,3-divinyyli-1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaani-kompleksin muodossa, ja lämmitetään typpi-ilmakehässä 90°C :seen. Noin 1,5 tunnin aikana annostellaan mukaan yhteensä 69 g 1,3-divetytetrametyylidisiloksaania, ja reaktio saatetaan loppuun noin 130°C :ssa. Kun haihtuvat yhdisteet on poistettu 160°C :ssa ja 500 Pa:ssa, saadaan kvantitatiivisella saannolla polymeeristä difunktionaalista vinyylieetteriä, jonka viskositeetti on $44 \text{ mm}^2/\text{s}$ 25°C :ssa. ^1H -NMR-spektristä on pääteltävissä, että $\text{C}=\text{C}/\text{SiCH}_2$ -suhteen arvo on 0,61. Se sisältää kg:aa kohden noin 2,6 mol vinyylieetterikaksoissidoksia. Tuotteen pintajännitys on $28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Esimerkki 7:

Eetterilohkojen kautta haaroittuneen vinyylieetteri-siloksaanikopolymerin valmistamiseksi toistetaan esimerkki 1 100 g:lla

trimetylolipropaanitrivinyylietteriä siellä käytetyn divinyylietterin sijasta. Hydrosilylointireaktion päättymisen jälkeen vinyylietteriylimäärä poistetaan 160 °C:ssa ja 300 Pa:ssa, minkä jälkeen saadaan kirkasta öljyä, jonka viskositeetti on $145 \text{ mm}^2/\text{s}$ 25 °C:ssa. Haaroittunut blokkikopolymeeri sisältää divinyylietteripääteryhmiä, ja sen siloksaaniosuus on 76 paino-%. Se sisältää kg:tä kohden noin 1,6 mol vinyylietterikaksoissidoksia.

Esimerkki 8:

10 g esimerkissä 6 valmistettua blokkikopolymeeriä sekoitetaan 0,1 g:n kanssa [4-[2-(3-dioktyylimetyylisilylipropyylioksi)-etoksi]fenyyli]jodoniumheksafluoriantimonaattia (valmistus kuvattu DE-patenttihakemuksessa P 41 42 327.5) 22 °C:ssa, ja levitetään lasisauvalla noin 4- μm :inen ohut kerros polyetyleenillä päällystetylle paperille. Valaisuaajan 0,15 s jälkeen elohopeakeskipainelampulla (80 W/cm) 10-cm etäisyydeltä blokkikopolymeeri on kovettunut hankausta kestäväksi.

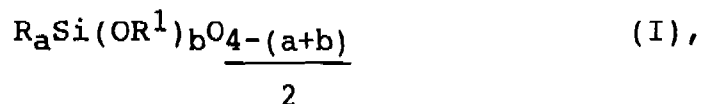
Esimerkki 9:

Sekoitetaan 170 g esimerkissä 4 käytettyä sekapolymeraattia yhdessä 17 g:n kanssa 100 ppm:llä KOH:ta inhiboitua butaani-1,4-diolidivinyylietteriä ja 2 mg: kanssa platinaa 1,3-divinyylitetrametyylisiloksaani-kompleksinsa muodossa, ja lämmitetään 136 °C:seen. 3 tunnin reaktioajan jälkeen typen alla on yli 97 % aktiivivetyryhmistä kulunut, minkä jälkeen ylimääräinen divinyylietteri poistetaan 160 °C:ssa ja 500 Pa:ssa. Saadaan alifaattisista eetterirakennesasista ja siloksaanihakoista olevaa haaroittunutta kopolymeeriä, jonka viskositeetti on $330 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 25 °C:ssa. Se sisältää kg:aa kohden noin 0,27 mol vinyylietterikaksoissidoksia.

Patenttivaatimukset

1. Vinyylioksioryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, jotka sisältävät

(a) siloksaaniyksiköitä, joilla on kaava



jolloin R't ovat samoja tai erilaisia, mahdollisesti halogenoituja hiilivetyryhmiä, joissa on 1 - 18 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

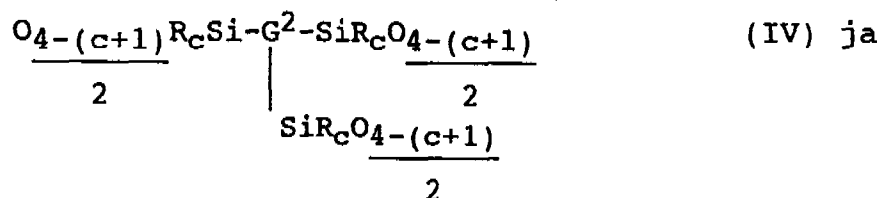
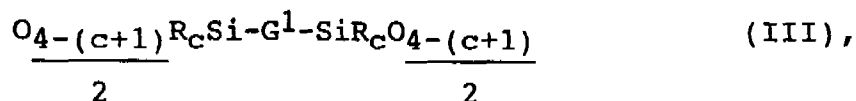
R¹'t ovat samoja tai erilaisia alkyylioryhmiä, joissa on 1 - 4 hiiliatomia kussakin ryhmässä, jotka voi olla substituoitu eetterihappiatomilla,

a on 0, 1, 2 tai 3,

b on 0, 1, 2 tai 3

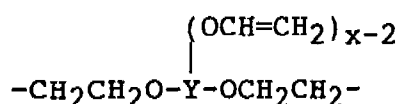
ja summa a + b ei ole suurempi kuin 3,

(b) kukin molekyyli vähintään yhden yksikön yksiköistä, joilla on kaavat

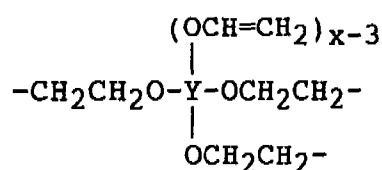


x on 2, 3, 4, 5 tai 6,

G¹ on ryhmä, jolla on kaava

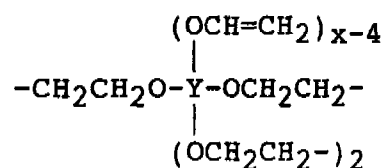


G² on ryhmä, jolla on kaava



ja

G³ on ryhmä, jolla on kaava

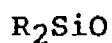


jolloin Y:llä ja x:llä on niille yllä annettu merkitys.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset, vinyylioksiiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät kaavan (I) mukaisia siloksaaniyksiköitä, kukin molekyyli vähintään yhden, kaavan (II) mukaisen siloksaaniyksikön ja kukin molekyyli vähintään yhden yksikön, joka on kaavojen (III), (IV) ja (V) mukaisia yksiköitä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, vinyylioksiiryhmiä sisältävät siloksaanikopolymeerit, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät

(a) siloksaaniyksiköitä, joilla on kaava

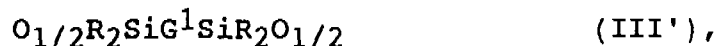


(I')

(b) kukin molekyyli vähintään kaksi siloksaaniyksikköä, joilla on kaava



kukin molekyyli vähintään yhden yksikön, jolla on kaava

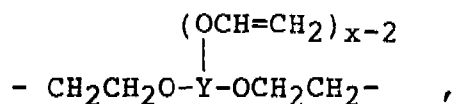


jolloin R't ovat samoja tai erilaisia, mahdollisesti halogenoituja hiilivetyryhmiä, joissa on 1 - 18 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

G on ryhmä, jolla on kaava



G¹ on ryhmä, jolla on kaava



jolloin

Y on kahdenarvoinen, kolmenarvoinen, neljänarvoinen, viidenarvoinen tai kuudenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

joka voi olla substituoitu ryhmällä, joilla on kaava

- OH

- OR² (jolloin R² on alkyyli-ryhmä, jossa on 1 - 6 hiiliatomia kussakin ryhmässä)

- OSiR³ (jolloin R³ on metyyli-, etyyli-, isopropyyli-, tert-butyyli- tai fenyyli-ryhmä)

- OCR² (jolloin R²:llä on sille yllä esitetty merkitys) tai

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

- X (jolloin X on halogeeniatomi)

tai jonka voi keskeyttää vähintään yksi happiatomi, yksi karboksyyli- tai yksi karbonyyliryhmä, ja

x on 2, 3, 4, 5 tai 6.

4. Menetelmä vinyylioksiiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien valmistukseen, t u n n e t t u siitä, että useamman kuin yhden vinyylioksiiryhmän sisältävä orgaaninen yhdiste, jolla on yleinen kaava



jolloin

Y on kahdenarvoinen, kolmenarvoinen, neljänarvoinen, viidenarvoinen tai kuudenarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

joka voi olla substituoitu ryhmällä, joilla on kaava

- OH
- OR² (jolloin R² on alkyyli-ryhmä, jossa on 1 - 6 hiiliatomia kussakin ryhmässä)
- OSiR³ (jolloin R³ on metyyli-, etyyli-, isopropyyli-, tert-butyyli- tai fenyyli-ryhmä)
- OCR² (jolloin R²:lla on sille edellä ilmoitettu merkitys) tai

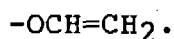
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
- X (jolloin X on halogeeniatomi)

tai jonka voi keskeyttää vähintään yksi happiatomi, yksi karboksyyli- tai yksi karbonyyliryhmä, ja

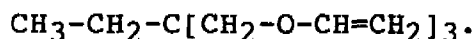
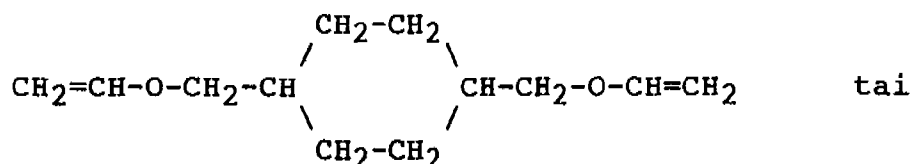
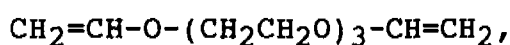
x on 2, 3, 4, 5 tai 6

saatetaan reagoimaan organopolysiloksaanin (2) kanssa, jossa on vähintään yksi Si-liittynyt happiatomi kussakin molekyylissä, Si-liittyneen vedyn alifaattiseen kaksoissidokseen edistävän katalysaattorin (3) läsnä ollessa, jolloin orgaanisessa yhdisteessä (1) olevan alifaattisen kaksoissidoksen käytetty suhde

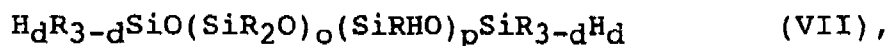
Si-liittyneeseen vetyyn organopolysiloksaanissa (2) on sellainen, että saadaan vinyylioksiiryhmiä sisältäviä siloksaanikopolymeerejä, jotka sisältävät keskimäärin vähintään yhden vinyylioksiiryhmän, jolla on kaava



5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena yhdisteenä (1) käytetään yhdistettä



6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että organopolysiloksaanina (2), jossa on vähintään yksi Si-liittynyt happiatomi kussakin molekyylissä, käytetään yhdistettä, jolla on yleinen kaava



jolloin R't ovat samoja tai erilaisia, mahdollisesti halogenoituja hiilivetyryhmiä, joissa on 1 - 18 hiiliatomia kussakin ryhmässä,

d on sama tai erilainen ja on 0 tai 1,

o on 0 tai kokonaisluku 1 - 1000 ja

p on 0 tai kokonaisluku 1 - 6.

7. Patenttivaatimuksen 4, 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että näin saatu vinyylioksiiryhmiä sisältävä siloksaanikopolymeeri tasapainotetaan organopolysiloksaanilla (4), joka on lineaarisia, triorganosiloksipääteryhmiä sisältä-

viä organopolysiloksaaneja, lineaarisia, hydroksyyliipääteryhmiä sisältäviä organopolysiloksaaneja, syklisiä organopolysiloksaaneja ja diorganosiloksaani- ja mono-organosiloksaaniyksi-
köiden sekapolymeraatteja.

8. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukaisten, vinyylioksiiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien käyttö valolla verkkoutettavissa koostumuksissa, jotka perustuvat edellä mainittuihin siloksaanikopolymeereihin.

9. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukaisten, vinyylioksiiryhmiä sisältävien siloksaanikopolymeerien käyttö valolla verkkoutettavien päällysteiden valmistukseen.