



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 169178

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 08 L 83/04, D 06 M 15/643,  
D 21 H 19/32

**Styret for det industrielle rettsvern**

---

(21) Søknadsnr	872596	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	22.06.87	(85) Videreføringdag	
(24) Løpedag	22.06.87	(30) Prioritet	24.06.86, FR, 8609310
(41) Alm. tilgj.	28.12.87		
(44) Utlegningsdag	10.02.92		
(62)			

(71/73) Søker/Innehaver Rhône-Poulenc Chimie, 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex, FR  
(72) Oppfinner(e) Alain Fau, Tassin la Demi-Lune, FR  
Gérard Fillippi, La Mulatiere, FR  
Robert Violland, Lyon, FR  
(74) Fullmektig J.K. Thorsens Patentbureau AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** Lagringsstabil organopolysiloksanblanding, fremgangsmåte for fremstilling av hovedbestanddelen av blandingen og fremgangsmåte for å behandle overflaten av myke materialer med blandingen

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

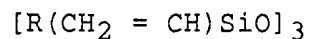
Vandig emulsjon av organopolysiloksaner som kan fornettes i tynt lag for belegning av bløte materialer, idet den vandige emulsjon oppnås ved blanding av en første del A som er en vandig emulsjon av et flytende polysiloksan vinylert i kjedeendene, et polysiloksan vinylert i kjeden, et vinylert cyklotrisiloksan, et hydrogen-organodiorganopolysiloksan, polyvinylalkohol og en alkyleter eller alkylfenyleter av polyalkylenglykol og en annen del B som er en vandig emulsjon av en katalytisk forbindelse av et metall av platina-gruppen.

Fremgangsmåte for fremstilling av emulsjonen er beskrevet og likeledes anvendelse av emulsjonen i henhold til oppfinnelsen for belegning av myke materialer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en lagringsstabil organopolysiloksanblanding og det særegne ved blandingen i henhold til oppfinnelsen er at den før anvendelsen foreligger i form av to vandige emulsjoner A og B,

hvor den vandige emulsjon A omfatter:

- (V<sub>1</sub>) et hovedsakelig lineært diorganopolysiloksan blokkert i hver av sine kjedeender med en vinyldiorganosiloksygruppe,
- (V<sub>2</sub>) en hovedsakelig lineært statistisk vinylorgano-diorganopolysiloksan-kopolymer blokkert i hver av sine kjedeender med en gruppe valgt blant en vinyldiorganosiloksygruppe og triorganosiloksygruppe inneholdende minst tre SiVi-grupper pr molekyl,
- (H<sub>1</sub>) en hovedsakelig lineær statistisk diorganoorgano-hydrogenopolysiloksan-kopolymer inneholdende minst tre SiH-grupper pr molekyl og blokkert i hver av sine kjedeender med en gruppe valgt blant en triorganosiloksygruppe og diorganohydrogenosiloksygruppe,
- (V<sub>3</sub>) et vinylert cyklotrisiloksan med formel:



hvor R velges blant C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, fenyl og 3,3,3-trifluorpropyl, tilsatt i en mengde slik at mellom 0,5 og 60 % og foretrukket mellom 1,5 og 20 % av antallet SiVi-grupper i blandingen er tilført med (V<sub>3</sub>),

- (E) et emulgeringsmiddel som er en blanding av polyvinylalkohol (E<sub>1</sub>) og minst en eter (E<sub>2</sub>) valgt blant alkyletere av polyalkylenglykol og alkylfenyletere av polyalkylenglykol,

- idet minst 90 % av antallet av organiske radikaler i polysiloksanene ( $V_1$ ), ( $V_2$ ) og ( $H_1$ ) er metyl-radikaler, idet de andre organiske radikaler er valgt blant etyl, propyl, fenyl og 3,3,3-trifluor-propyl, idet mengden av ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ) og ( $H_1$ ) er valgt slik at forholdet mellom antallet SiH-grupper og SiVi-grupper er mellom 0,5 og 5, foretrukket mellom 0,7 og 2, og
- den vandige emulsjon B omfatter en katalytisk virksom mengde av en forbindelse av platina-gruppen.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av bestanddelen A som angitt i det foregående, og det særegne ved denne fremgangsmåte er at en første emulsjon  $S_1$  fremstilles ved passering gjennom en kolloidmølle av en blanding omfattende polysiloksanene ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ), emulgeringsmidlet ( $E_1$ ) og vann, og at en annen emulsjon ( $S_2$ ) fremstilles ved passering gjennom en kolloidmølle av en blanding omfattende polysiloksanene ( $H_1$ ) og ( $E_2$ ) og at emulsjonene ( $S_1$ ) og ( $S_2$ ) blandes intimt.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for å gjøre en overflate av mykt material hydrofob og/eller antiklebende overfor overflater hvortil de vanligvis klebes, og det særegne ved denne fremgangsmåte er å påføre en mengde av en blanding som angitt i et eller flere av kravene 1 - 4, for å avsette 0,5 til 5,0 g tørrstoff pr  $m^2$  overflate som skal belegges.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vandige emulsjoner av organopolysiloksanblandinger som kan fornettes i tynt lag ved hydrosilyleringsreaksjon og som egner seg for impregnering av myke materialer som tekstilfibre, papir, papp, plastmaterialer, metallfolier o.l., særlig for å gjøre disse materialer hydrofobe og/eller antiklebende overfor klebemidler.

Blandinger av den ovennevnte typer har vært kjent i lang tid innenfor silikonindustrien og er beskrevet i tallrike patentskrifter og patentansøkninger.

Blandingene inneholder fornetningssystemer av følgende type:

- i det minste et organopolysiloksan som pr molekyl inneholder minst to vinyl-grupper hver knyttet til et silisiumatom og i det følgende benevnt SiVi-gruppe,
- minst et organohydrogenpolysiloksan inneholdende pr. molekyl minst tre hydrogenatomer hvert knyttet til et silisiumatom og i det følgende benevnt SiH-gruppe,
- en katalytisk virksom mengde av en forbindelse av et metall i platina-gruppen som katalyserer hydrosilyleringsreaksjonen.

Anvendelse av en vandig polyaddisjonsemulsjon for anti-klebing av papir er klart beskrevet i US-A-3 527 659 (spalte 1, linjer 25 til 28, spalte 2, linjer 37 til 46 og spalte 3, linjer 60 til 65).

De vandige polyaddisjonsemulsjoner, inhibitorrollen til vannet overfor platinakatalysatoren og oppnåelse av en herdet blanding på en bærer etter avdamping av vannet er videre beskrevet i venstre spalte på side 5 i FR-A-1 528 464 tilsvarende US-A-3 445 420.

I det nevnte avsnitt insisterer man på at de vandige emulsjoner bare skal fremstilles når det bare foregår lite hydrolyse av SiH.

US-A-3 900 617 beskriver en vandig emulsjon som som vinylert diorganopolysiloksan omfatter et diorganopolysiloksan blokkert i sine to ender med en dimetylvinylsiloksyyl-gruppe. Dette patentskrift angir likeledes at for konservering av emulsjonen, etter dens fremstilling, er det ønskelig å fremstille to separate emulsjoner, den ene i det følgende betegnet del A, omfattende det vinylerte diorganopolysiloksan og hydrosilyleringskatalysatoren og den annen i det følgende betegnet del B, inneholdende det hydrogenerte diorganopolysiloksan.

De emulgeringsmidler som kan anvendes er særlig polyvinylalkohol for del A og etyletere og alkylfenyletere av polyalkylenglykoler for del B.

Det franske patentskrift 2.338.316 lærer likeledes at emulsjonen skal konserveres som to distinkte deler A og B som blandes direkte ved anvendelses-tidspunktet og angir også at ved fremstillingen av del A skal platinakatalysatoren innlemmes i det vinylerte diorganopolysiloksan før dette emulgeres.

Kommersialiseringen i form av de to deler A og B som beskrevet i de ovennevnte to patentskrifter er imidlertid ikke uten ulemper.

For det første er den mengde vann som transporteres stor og dette fører til transportomkostninger. Videre og fremfor alt skal brukeren før hver anvendelse blande mengder av deler A og B ifølge veldefinerte mengdeforhold for samtidig å komme frem til et ønskelig forhold SiH/SiVi og en ønsket mengde platinakatalysator.

Det vil være meget fordelaktig for brukeren å ha til disposisjon en vandig emulsjon anordnet i to deler, hvor

den første del A omfatter en foretrukket konsentrert vannfri emulsjon som er ytterst lagringsstabil med polysiloksanet med SiVi og polysiloksanet med SiH og i en annen del en vandig katalyserende emulsjon av hydrosilyleringskatalysatoren. For fremstillingen av en bruksferdig blanding behøver brukeren bare eventuelt å fortynne en viss mengde av del A og tilsette en akkurat tilstrekkelig mengde katalyserende emulsjon av del B. Dette tillater at de mulige feil vedrørende forholdet SiH/SiVi og mengden katalysator kan unngås.

Et formål for den foreliggende oppfinnelse er nettopp å tilveiebringe en blanding av den ovennevnte type som frembys i to deler, hvor den første del A omfatter en meget lagringsstabil emulsjon (stabilitet minst 1 år) som eventuelt er konsentrert, av polysiloksanet med SiH og polysiloksanet med SiVi, idet den annen del B omfatter den katalyserende emulsjon.

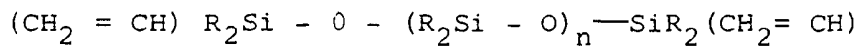
Såvidt vites er en slik meget lagringsstabil blanding omfattende delene A og B av den ovennevnte type ikke tidligere beskrevet uttrykkelig ettersom en del A av denne type hittil har vært betraktet som ikke-lagringsstabil og mister reaktiviteten. I motsetning til dette avhjelper den foreliggende oppfinnelse problemet med stabilitet og tap av reaktivitet ved lagring på den ene side ved valget av spesifikke polysiloksaner i del A både med hensyn til siloksanet med SiVi og siloksanene med SiH og på den annen side ved valget av emulgeringsmidler.

I det følgende er prosentandeler og vektdeler angitt på vektbasis med mindre annet er angitt.

Foretrukket er i den vandige emulsjon A alle de andre organiske radikaler i polymerene ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ) og ( $H_1$ ) enn gruppene SiH og SiVi, metyl-radikaler.

Polymerene ( $V_1$ ) er velkjente produkter. Innenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse er det foretrukket at disse polymerer er væsker med en viskositet mellom 20 og 20.000 mPa.s ved 25°C, foretrukket mellom 50 og 500 mPa.s ved 25°C.

Polymerene ( $V_1$ ) kan da tilsvare formelen:

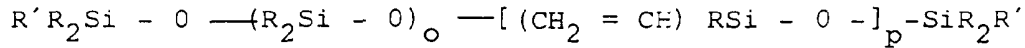


idet like eller forskjellige radikaler R har den ovennevnte betydning.

Kopolymerene ( $V_2$ ) er likeledes velkjente. Deres viskositet er ikke kritisk og man kan innenfor oppfinnelsens ramme anvende væsker med viskositet foretrukket over 20 mPa.s ved 25°C og til viskositeter på 30.000.000-mPa.s ved 25°C, idet kopolymerene ( $V_2$ ) vil være gummiaktige ved viskositeter over 1.000.000 mPa.s.

Polysiloksanet ( $V_2$ ), i likhet med polysiloksanet ( $V_1$ ), kan utgjøres av en eneste type polysiloksan eller en blanding av flere typer av polysiloksan med forskjellig viskositet.

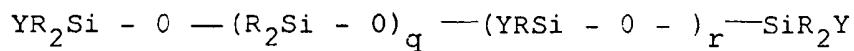
Polysiloksanene ( $V_2$ ) kan da tilsvare formelen:



Like eller forskjellige radikaler R har den ovennevnte betydning, R' er R eller et vinyl-radikal, o og p er hele tall med verdier valgt som funksjon av de ønskede viskositeter.

Kopolymerene (H<sub>1</sub>) er likeledes velkjente produkter. Innenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse foretrekkes helt spesielt kopolymerer med en viskositet mellom 5 og 1.500, foretrukket mellom 20 og 150 mPa.s ved 25°C.

Kopolymerene (H<sub>1</sub>) kan da tilsvare formelen:



Radikalene R har den ovennevnte betydning, med ytterligere mulighet til å representere en vinyl-gruppe, radikalene Y representerer et radikal R eller et hydrogenatom, q og r er hele tall hvor verdien velges som funksjon av de ønskede viskositeter. Foretrukket varierer q mellom 1 og 100 og r mellom 3 og 120.

Opptil 50 vekt% av kopolymerene (H<sub>1</sub>) kan erstattes av harpiksaktige forgrenede hydrogenpolysiloksaner med viskositet mellom 2 og 10.000 mPa.s ved 25°C og tildannet av en kombinasjon av enheter valgt blant enheter med formel R<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub>, R<sub>2</sub>SiO, RSiO<sub>1,5</sub>, SiO<sub>2</sub>, HR<sub>2</sub>SiO<sub>0,5</sub>, HRSiO, HSiO<sub>1,5</sub> hvor radikalene R har de betydninger som er gitt for (H<sub>1</sub>) i det foregående.

Cyklotrisiloksanene (V<sub>3</sub>) er velkjente produkter og deres fremstillingsmåter er særlig beskrevet i US-A-3 607-898, US-A-3 763 212, US-A-3 989 733 og japansk publisert

ansøkning KOKAI 74/124 067 angitt som referanser.

Man kan imidlertid anvende blandinger av vinylerte cyklo-trisiloksaner med deres videre homologer som cyklotetra-siloksan, cyklopentasiloksan, etc. uten å separere disse på forhånd hvis bare minimumsinnholdet av gruppen SiVi i trimerblandingen overholdes.

Polyvinylalkoholen ( $E_1$ ) er et kornformet fast produkt som også kan inneholde acetat-grupper, idet generelt hydrolyse-graden er høy, over 85%. Man kan f.eks. anvende "RHODOVIOL" 25/140 fra RHONE-POULENC, eller "ELVANOL" 50-42 fra DUPONT. Man anvender generelt 1 til 20 deler polyvinyl-alkohol for 100 deler polymer ( $V_1$ ) til ( $V_3$ ).

Det andre ikke-ioniske emulgeringsmiddel ( $E_2$ ) anvendes foretrukket i en mengde på 0,1 til 10 deler, foretrukket 0,15 til 5 deler for 100 deler kopolymer ( $H_1$ ).

Dette velges blant alkyletere og særlig alkylfenyletere av polyalkylenglykoler. Det lineære eller forgrenede alkyl-radikal inneholder 1 til 15 karbonatomer. Antallet enheter med formel  $CH_2CH_2O$  i polyoksyetylen-kjeden får en stor innvirkning på emulgeringsegenskapene. Antallet er foretrukket fra 5 til 30. Man kan anvende en blanding til-dannet av flere emulgeringsmidler ( $E_2$ ) som bare er forskjellig fra hverandre med hensyn til antallet enheter  $CH_2CH_2O$ . Som eksempler på emulgeringsmidler ( $E_2$ ) kan man anvende "CEMULSOL" 0.N 10.20 fra RHONE-POULENC eller "TERGIPOL" NP-40 fra UNION CARBIDE CORPORATION.

Hva angår delen B, egner emulgeringsmidlet ( $E_1$ ) seg for å bringe katalysatoren i emulsjon. Opptil omtrent 50 vekt% av polymeren ( $V_1$ ) kan innlemmes i og emulgeres i del B.

Man kan som katalysator (C) anvende forbindelser av et metall av platina-gruppen, særlig deres salter og komplekser, særlig komplekser av platinaolefin som beskrevet

US-A-3 159 601 og 3. 159 662, reaksjonsprodukter av platinaderivater med alkoholer, aldehyder og etere beskrevet i US-A-3 220 972, platinavinylsiloksan-katalysatorer beskrevet i FR-A-1 313 846 og tilleggs-patentskrift 88 676 og FR-A-1 480 409, siloksan-ligand-komplekser beskrevet i US-A-3 715 334, 3 775 452 og 3 814 730 og organiske ligand-komplekser beskrevet i EP-A-57 459, EP-A-188 978 og EP-A-190 530, såvel som en rhodium-katalysator som beskrevet i US-A-3 296 291 og 3 928 629.

De foretrukne metaller av platina-gruppen er platina og rhodium. Rutenium er mindre aktivt, men er billigere og er likeledes brukbart.

Blandingene kan eventuelt inneholde en katalysator-inhibitor tilsatt i en mengde slik at den katalyserende virkning av platina ved vanlig temperatur inhiberes, idet denne inhiberende virkning opphører ved fornetningsbehandlingen. Passende inhibitorer er f.eks. dialkyldikarboksylater (US-A-4 347 346), diallylmaleinatene (US-A-4 256 870) og organiske acetylen-forbindelser (US-A-3 445 420 og europeisk ansøkning EP-A-146 422).

Mengden av inhibitor er generelt mellom 0,01 og 3,0 vekt% og foretrukket mellom 0,05 og 2,0 vekt% i forhold til den totale silikonvekt.

For delen (A) anvendes vann generelt i en mengde på 20 til 300 deler og foretrukket 30 til 150 deler for 100 deler polysiloksaner i blandingen.

For del (B) kan vanninnholdet være mye høyere særlig i det tilfelle hvor del B er uten polysiloksaner ( $V_1$ ).

Ved fremgangsmåten for fremstilling av delene A og B kan opp til omtrent 50 vekt% av polymeren ( $V_1$ ) innlemmes i delen B og/eller omtrent 70 vekt% av ( $E_2$ ) kan tilsettes  $S_1$ , foretrukket 20 til 60 vekt% av ( $E_2$ ).

For fremstilling av (A) fremstilles først den første emulsjon  $S_1$  og deretter en annen emulsjon  $S_2$  ved at man gjennom en kolloid-mølle fører en blanding omfattende polysiloksanet ( $H_1$ ) og ( $E_2$ ) eller den resterende del av ( $E_2$ ).

Man blander deretter emulsjonene  $S_1$  og  $S_2$  som da danner delen A som overraskende og uventet er lagringsstabil i et år eller mer selv i konsentrert form.

For fremstilling av delen B føres katalysator-forbindelser med emulgeringsmiddel ( $E_1$ ) og vann og foretrukket med opp til 50 % av ( $V_1$ ) gjennom en kolloid-mølle.

Ved en variant innlemmes på forhånd den katalytiske forbindelse i delen ( $V_1$ ) før vannet tilsettes i samsvar med læren i tidligere nevnte FR-A-2 338 316.

Delen B tilsettes til delen A, foretrukket forhåndsdosert slik at det tilsettes generelt 5 til 100 ppm og foretrukket 10 til 60 ppm katalysator beregnet som metallvekt i forhold til total vekt av anvendte polysiloksaner ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ) og ( $H_1$ ) i blandingen, dvs. alle polysiloksanene med SiVi og SiH i blandingen.

Man kan f.eks. anvende 2 til 20 deler polyvinylalkohol ( $E_1$ ) for 100 deler polysiloksan med SiVi og 0,5 til 20 vektdeler emulgeringsmiddel ( $E_2$ ) for 100 deler polysiloksan ( $H_1$ ).

De vandige katalyserte emulsjonsblandinger er stabile i

minst 24 timer ved vanlig temperatur. De kan inneholdes i beholderne i impregneringsmaskinene i minst 1 driftsdøgn.

De kan påføres ved hjelp av innretninger anvendt på industrielle maskiner for impregnering av papir som f.eks. luftkniv-systemer, utstrykerkniver o.l. Når de er avsatt på bærerene eller de myke materialer herdes de vandige emulsjonsblandinger i løpet av noen sekunder under fornetningsprosessen som inkluderer en sirkulasjon i tunnelovner oppvarmet ved 70 - 220°C. Passeringstiden gjennom disse ovner er generelt mellom 3 og 20 sek. og er en funksjon av de gitte lengder av ovnene og hastigheten som bærerene sirkulerer med. Fornetningsprosessen kan ellers omfatte en passering under UV eller under elektronstråler.

Det kan medgå 5 til 15 sek. ved 100 - 130°C for oppnåelse av et riktig herdet belegg. I denne varighet er innbefattet den del av tiden som er nødvendig for avdamping av vannet, idet denne del ofte utgjør halvparten av tiden.

Fornetningstiden for blandinger i samsvar med oppfinnelsen er særlig kort, hovedsakelig på grunn av nærværet av (V<sub>3</sub>) i blandingen.

De mengder av blandinger som avsettes på bærerene er variable og avhenger av innholdet av tørrstoff i blandingene og de ønskede hydrofobe og anti-klebende egenskaper. Det er ønskelig at de mengder som avsettes tilveiebringer 0,5 til 5,0 g tørrstoffer pr. m<sup>2</sup> behandlet overflate.

Tørrstoffinnholdet utgjøres av bestanddelene i blandingene bortsett fra vann og/eller reaksjonsprodukter av disse bestanddeler.

De oppnådde belegg meddeler bærerene hvorpå de er påført meget gode antiklebe og hydrofobe egenskaper som bibeholdes med tiden. Beleggene motstår abrasjon idet de ikke fjernes ved abrasjon ved passering av bladformede

eller båndformede bærere over sylindrene i impregnerings- eller klebepåføringsmaskinene, idet disse sylindre utgjøres av materialer hvor overflaten er mer eller mindre oppruet.

Hovedsakelig på grunn av nærværet av ( $V_3$ ) vil disse belegg videre være hårde selv om de forblir tilstrekkelig myke, og dette letter sterkt den automatiske oppkutting i maskiner for myke klebemiddelpåførte sammenstillinger, særlig papirer.

De vandige emulgeringsblandinger i samsvar med oppfinnelsen kan påføres alle myke materialer eller substrater som til slutt bringes i kontakt med f.eks. klebende substanser og/eller substanser som frigir fuktighet. Disse substrater kan omfatte forskjellige papirtyper (som kraftpapir med hvilken som helst raffineringsgrad, gjennomsiktig papir, pergamentpapir), papp, vegetabilsk pergament, papirer impregnert med polyetylen eller karboksymetylcellulose, cellulosefolier, folier av plastmaterial, f.eks. av polyetylen, polypropylen, etylpolytereftalat, metallfolier, baner på basis av syntetiske fibre, glass eller asbest, ikke-vevede fibermaterialer som kan være på basis av cellulosefibre eller syntetiske fibre eller en blanding av slike fibre.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer som tidligere nevnt fremgangsmåte ved impregnering av disse substrater for å gjøre disse anti-klebende og/eller hydrofobe for oppnåelse av tilsvarende substrater.

De materialer som er gjort anti-klebende på denne måte anvendes som mellomlegg, separate bærere, papirer og transferoblater og emballasjer for klebende materialer som konfekt, kaker, rågummi, bek og bitumen, voks for næringsmidler som frigir fuktighet som fisk, kjøtt, ost.

Spesielt kan de impregnerte papirer tjene for emballering av dypfryste næringsmidler. Næringsmidlene kleber ikke til

deres emballasje selv etter en lagringstid på mer enn 1 år ved temperaturer som kan være så lave som  $-70^{\circ}\text{C}$ . Videre kan emballasjene uten å ødelegges utsettes for hurtigkoking av dypfryste næringsmidler (temperaturer omtrent  $300^{\circ}\text{C}$  i mikrobølgeovner, eller ved dampkoking). Disse metoder er anvendt f.eks. i restauranter og supermarkeder.

EKSEMPEL 1 OG SAMMENLIGNINGSEKSEMPLER 2 OG 3.

- a) man blander grundig følgende bestanddeler:
- 100 deler av en forbindelse  $\text{H}_1$  eller  $\text{H}_2$  definert som følger:

\* Forbindelse  $\text{H}_1$ : dimetylmetylhydrogenosiloksan-kopolymer blokkert i hver av sine kjede-ender med en trimetylsiloksyyl-gruppe og inneholdende samtidig dimetylsiloksyyl-enheter og metylhydrogensiloksyyl-enheter fordelt statistisk og vekselvis i silikonkjeden, med viskositet 60 mPa.s ved  $25^{\circ}\text{C}$ .

\* Forbindelse  $\text{H}_2$ : metylhydrogenopolysiloksan-polymer blokkert i hver av sine kjedeender med en trimetylsiloksyyl-gruppe på silikonkjeden, med viskositet 50 mPa.s ved  $25^{\circ}\text{C}$ .

- 8 deler av en blanding 70/30 på vektbasis av to polyoksyetylenerte nonylfenoler hvorav den ene har 10 enheter  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$  og den andre 20 enheter  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$  og som selges av RHONE-POULENC under betegnelsen "CEMULSOL" 0.N 10-20.

- 0,5 deler av en vandig 40% eddiksyre-oppløsning.

Denne blanding emulgeres ved å føres gjennom en kolloidmølle. Mølleproduktet fortynnes ved tilsetning av 43 deler vann.

Den oppnådde emulsjon inneholder 60% av den hydrogenerte organopolysiloksan-forbindelse  $\text{H}_1$  eller  $\text{H}_2$ .

b) man blander intimt følgende bestanddeler:

- 231 deler vann
- 20 deler av en polyvinylalkohol med forsepnings-tall 140 og i form av en 4% oppløsning i vann med viskositet 25 mPa.s ved 25°C, solgt av RHONE-POULENC under betegnelsen "RHODOVIOL" 25/140.

Deretter tilsettes til denne blanding:

- 1,5 deler av en blanding 70/30 på vektbasis av de topolyoksyetylenerte nonylfenoler anvendt under a),
- 350 deler av en statistisk dimetylmetylvinyl-polysiloksan-kopolymer med metylvinylsiloksylenheter i kjeden med vinyl-dimetylsiloksy-avslutninger og med en viskositet omtrent 500 mPa.s ved 25°C og omtrent 3% vinyl-grupper,
- 4 deler dimetylpolysiloksan blokkert i hver kjede-ende med en dimetylvinylsiloksy-gruppe og med viskositet 5 mPa.s ved 25°C og med omtrent 30 vekt% vinyl-radikaler,
- 10 deler tetrametyltetravinyl-cyklotetrasiloksan (D<sub>4</sub>Vi).

Til denne blanding tilsettes 0.1 til 1 del trimetyltrivinyl-cyklotrisiloksan (D<sub>3</sub>Vi) og hele blandingen blir fin-emulgert ved å føres gjennom en kolloidmølle. Mølleproduktet fortynnes ved tilsetning av 292,5 deler vann og i mølleproduktet innlemmes ved enkel innrøring:

- 70 deler av emulsjonen fremstilt under a),
- 20 deler monopropylenglykol.

Den vandige emulsjonsblanding dannet på denne måte er meget lagringsstabil. Spesielt viser den ikke etter en lagring i 6 måneder ved 40°C i lukket beholder særlige tap av SiH-grupper.

Til denne emulsjon tilsettes 100 ppm platina ( $5 \cdot 10^{-3}$  gramatom platina pr. kg blanding) i form av et kompleks av platina fremstilt fra klorplatinasyre som beskrevet i det følgende.

Man fremstiller et platina-trienkompleks ved å blande:

- 1 del  $H_2PtCl_6$ , 6  $H_2O$
- 5 deler isopropanol
- 2 deler natrium-bikarbonat  $NaHCO_3$
- 6 deler  $\beta$ -myrcen.

Man oppløser først to platinasyrer i isopropanol og deretter tilsettes  $NaHCO_3$  i små fraksjoner for å unngå dannelse av skum ved utviklingen av karbondioksyd, og deretter tilsettes  $\beta$ -myrcenet.

Blandingen behandles under tilbakeløp i 20 min. ved omtrent  $80^\circ C$  under omrøring. Den orange utgangsfarge går over til gult. Reaksjonsblandingen avkjøles til vanlig temperatur og man fjerner isopropanolen ved  $20^\circ C$  under vakuum på 1,5 kPa. Uorganiske forurensninger utfelles i heksan og etter filtrering konsentreres oppløsningen ved  $40^\circ C$  under et vakuum på 0,1 til 1 kPa. Man oppnår en rødorange olje i et utbytte på 80% i forhold til den totale vekt av platina og initiale reaksjonskomponenter. Man oppnår et forhold  $Cl/Pt = 1,0$ . Konsentrasjonen av komplekset innstilles til 3% ved fortynning med toluen. Det er denne oppløsning som anvendes i det følgende.

Dette kompleks anvendes i form av vandig emulsjon inneholdende 2% polyvinylalkohol som angitt under b).

Man omrører kraftig blandingen ved vanlig temperatur i noen minutter.

Denne katalyserte emulsjon fortynnes deretter ved tilsetning av en tilstrekkelig mengde vann til å danne et behandlings-

bad inneholdende 10% tørrstoff.

Dette bad avsettes i en mengde på  $8 \text{ g/m}^2$  på et kraftpapir med flatevekt  $50 \text{ g/m}^2$ , satinert på overflaten.

Avsetningen gjennomføres ved hjelp av en utstrykningskniv av typen Mayer, montert på en industriell papirimpregneringsmaskin.

Filmen av emulsjon som dekker papiret tørkes og herdes samtidig ved passering i løpet av  $x$  sekunder i en oppvarmet tunnelovn, idet temperaturen i papiret er  $110^\circ\text{C}$  og dermed bestemmer fornetningstiden.

Man oppnår da et impregnert papir som på en side har omtrent  $0,8 \text{ g/m}^2$  av et tynt fullstendig fornettet belegg.

På overflaten av det impregnerte ferdigbehandlede papir påføres en klebetape (trykkfølsom) betegnet "TESA" 4651 og denne påføring opprettholdes i 20 timer under et trykk på  $70 \text{ g/cm}^2$ . Den kraft som er nødvendig for å løsne tapen måles deretter ved hjelp av et dynamometer og hastigheten for løsrivningen er  $30 \text{ cm/min}$ . Man bestemmer en løsrivningskraft på 10 g for en båndbredde på 1 cm. Hvis man anvender en ultrahurtig løsrivning på  $300 \text{ cm/min}$  bestemmes en løsrivningshastighet på 40 g for en båndbredde på 1 cm.

For å bedømme stabiliteten av det katalyserte bad gjennomføres en ny impregnering under de samme betingelser under anvendelse av behandlingsbadet aldret i 24 timer. Stabiliteten av badet bestemmes som god hvis fornetningstiden ved impregneringen ved  $110^\circ\text{C}$  og hvis antiklebeevnen som oppnås er identisk med de tilsvarende ved tiden 0 for badets brukstid (pot-life).

I den etterfølgende tabell er vist akselerasjonen ved fornetningen på grunn av trimetyltrivinylyklotrisiloksan

uten at dette har noen skadelig innvirkning på stabiliteten av badet (24 timer).

Stabiliteten av emulsjonen, ikke-katalysert, kontrolleres etter lågring av emulsjonen ved 40°C. Fornetningshastigheten og stabiliteten av badet skal forbli konstant.

Resultatene er samlet i den etterfølgende tabell.

Av tabell 1 fremgår at bare eksempel 1 i samsvar med oppfinnelsen samtidig frembyr en fornetningstid, en stabilitet av det katalyserte bad og en stabilitet av ikke-katalysert emulsjon som er meget tilfredsstillende. Blandingen i sammenligningseksempel 2 uten D<sub>3</sub>Vi frembyr en meget lang fornetningstid og blandingen i sammenligningseksempel 3 med H<sub>2</sub> og med D<sub>3</sub>Vi har en utilstrekkelig ikke-katalysert stabilitet av emulsjonen.

TABELL 1

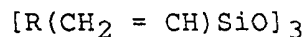
Eks.	Art av hydrogenopoly-siloksan	Antall % Vi fra D <sub>3</sub> Vi	% D <sub>3</sub> Vi	% D <sub>4</sub> Vi	Fornetningstid i sek. ved 110°C	Stabilitet av katalysert bad (timer)	Stabilitet av ikke-katalysert emulsjon
1	H <sub>1</sub>	2	1	10	15	> 24	≥ 1 år
2	H <sub>1</sub>	0	0	10	≥ 60	> 24	≥ 1 år
3	H <sub>2</sub>	2	1	10	15	> 24	< 4 mnd.

## PATENTKRAV

1. Lagringsstabil organopolysiloksanblanding,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den før anvendelsen  
foreligger i form av to vandige emulsjoner A og B,

hvor den vandige emulsjon A omfatter:

- (V<sub>1</sub>) et hovedsakelig lineært diorganopolysiloksan blokkert i hver av sine kjedeender med en vinyldiorganosiloksy-gruppe,
- (V<sub>2</sub>) en hovedsakelig lineært statistisk vinylorgano-diorganopolysiloksan-kopolymer blokkert i hver av sine kjedeender med en gruppe valgt blant en vinyldiorganosiloksy-gruppe og triorganosiloksy-gruppe inneholdende minst tre SiVi-grupper pr molekyl,
- (H<sub>1</sub>) en hovedsakelig lineær statistisk diorganoorgano-hydrogenopolysiloksan-kopolymer inneholdende minst tre SiH-grupper pr molekyl og blokkert i hver av sine kjedeender med en gruppe valgt blant en triorganosiloksy-gruppe og diorganohydrogenosiloksy-gruppe,
- (V<sub>3</sub>) et vinylert cyklotrisiloksan med formel:



hvor R velges blant C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, fenyl og 3,3,3-trifluorpropyl, tilsatt i en mengde slik at mellom 0,5 og 60 % og foretrukket mellom 1,5 og 20 % av antallet SiVi-grupper i blandingen er tilført med (V<sub>3</sub>),

- (E) et emulgeringsmiddel som er en blanding av polyvinylalkohol (E<sub>1</sub>) og minst en eter (E<sub>2</sub>) valgt blant alkyletere av polyalkylenglykol og alkylfenyletere av polyalkylen-glykol,

- idet minst 90 % av antallet av organiske radikaler i polysiloksanene ( $V_1$ ), ( $V_2$ ) og ( $H_1$ ) er metyl-radikaler, idet de andre organiske radikaler er valgt blant etyl, propyl, fenyl og 3,3,3-trifluor-propyl, idet mengden av ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ) og ( $H_1$ ) er valgt slik at forholdet mellom antallet SiH-grupper og SiVi-grupper er mellom 0,5 og 5, foretrukket mellom 0,7 og 2, og
- den vandige emulsjon B omfatter en katalytisk virksom mengde av en forbindelse av platina-gruppen.

2. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at alle de andre organiske radikaler i polymerene ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ) og ( $H_1$ ) enn gruppene SiH og SiVi er metyl-radikaler.

3. Blanding som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at inntil 50 % av ( $H_1$ ) er erstattet med harpiksaktige fornettede hydrogenopoly-siloksaner med viskositet mellom 2 og 10.000 mPa.s ved 25°C og dannet av en kombinasjon av enheter valgt blant enheter med formel  $R_3SiO_{0,5}$ ,  $R_2SiO$ ,  $RSiO_{1,5}$ ,  $SiO_2$ ,  $HR_2SiO_{0,5}$ ,  $HRSiO$ ,  $HSiO_{1,5}$ , idet radikalene har betydningen gitt for  $H_1$ .

4. Blanding som angitt i et eller flere av kravene 1 - 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at inntil 50 vekt% av polymeren ( $V_1$ ) er bragt i emulsjon i del B.

5. Fremgangsmåte for fremstilling av bestanddelen A som angitt i et eller flere av kravene 1 - 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at en første emulsjon  $S_1$  fremstilles ved passering gjennom en kolloidmølle av en blanding omfattende polysiloksanene ( $V_1$ ), ( $V_2$ ), ( $V_3$ ), emulgeringsmidlet ( $E_1$ ) og vann, og at en annen emulsjon ( $S_2$ ) fremstilles ved passering gjennom en kolloidmølle av en blanding omfattende polysiloksanene ( $H_1$ ) og ( $E_2$ ) og at emulsjonene ( $S_1$ ) og ( $S_2$ ) blandes intimt.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at inntil omtrent 70 vekt%  
av (E<sub>2</sub>) tilsettes til (S<sub>1</sub>).

7. Fremgangsmåte for å gjøre en overflate av et mykt  
material hydrofob og/eller antiklebende overfor overflater  
hvortil det vanligvis klebes,  
k a r a k t e r i s e r t v e d å påføre en mengde av en  
blanding som angitt i et eller flere av kravene 1 - 4, for å  
avsette 0,5 til 5,0 g tørrstoff pr m<sup>2</sup> overflate som skal  
belegges.