

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131091



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. D 21 h 3/62
C 09 j 7/04

(52) Kl. 55f² 16
22i² -7/04

(21) Patentsøknad nr. 807/71

(22) Inngitt 3.3.1971

(23) Løpedag 3.3.1971

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 29.9.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 23.12.1974

(30) Prioritet begjært fra: 28.3.1970 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 20 15 154

-
- (71)(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) Karl-Heinz Rudolph, Morgengraben 6, Köln-Stammheim,
Werner Büchner, Am Buescherhof 16, Leichlingen,
Hans Toepsch, Am Wasserturm 20, Opladen,
Walter Noll, Am Wasserturm 15a, Opladen og
Heinz Goller, Wolfskaul 3, Köln-Stammheim,
alle: Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte til impregnering eller
belegning av celluloseholdig fibermateriale.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til impregnering eller belegning av celluloseholdig fibermateriale som papir og papp med det formål å nedsette vedhengning av påførte klebrige stoffer.

For dette formål har det i lengere tid vært vanlig å anvende oppløsninger av organopolysiloksaner eller vandige emulsjoner av slike oppløsninger, hvormed papir impregneres, bestrykes eller besprøytes. For valget av de siloksaner som herved skal anvendes, er det foruten den vedhengningsnedsettende virkning også å iaktta en rekke av ytterligere krav, spesielt når papiret skal tjene til dekning av klebesiden av selvklebende folier og bånd. I dette tilfelle skal klebeeviden av foliene også under langvarig berøring med avdeknings-

131091

papiret ikke vesentlig gå tilbake; videre skal siloksansjiktet være forankret så fast på papirunderlaget at det verken lar seg avrive eller avbrekke ved bøyning og knekking av papiret. Det er også ønskelig med en mest mulig sterk glans av siloksansjiktet.

Kjente midler for løsning av denne oppgave er blandinger av et α, ω -dihydroksypolydimetylsiloksan med et metylhydrogenpoly-siloksan eller organopolysiloksanharpiks eller begge sistnevnte polysiloksaner samtidig og en nettdannelsesaksellerator, eksempelvis et sink-, tinn- eller dialkyltinnsalt av en karboksylsyre.

Et med slikt belegningsmiddel dannet skillepapir er med hensyn til de ovenfor nevnte krav imidlertid ikke tilfredsstillende, enten det er for avløsningen av papiret fra en dermeddekket klebefolie krever for stor kraft, eller at foliens klebekraft etter skillepapirets løsning er svekket betydelig i forhold til den opprinnelige verdi, fordi en del av organopolysiloksanene er gått over fra papiret til klebemiddelsjiktet.

Fra fransk patent nr. 1.226.745 er det kjent tre skillemiddelsammensetninger. Det lar seg imidlertid ikke oppnå de samme gode resultater som ifølge oppfinnelsen på grunn av mangel på monohydroksypolysiloksanet i sammensetningen.

Oppgaven med å fremstille et skillepapir som ikke har noen av de ovenfor nevnte mangler, ble nå oppfylt med en ny organopolysiloksan-blanding i hittil ikke oppnåelig grad.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til impregnering eller belegning av celluloseholdig fibermateriale under anvendelse av en vandig emulsjon av en i et inert oppløsningsmiddel oppløselig og for kiselsyreestere og siloksan-harpikser fri blanding av endeplasserte silanolgruppeholdige polydimetylsiloksaner og α, ω -bis-(trimetylsiloksy)-polymetylhydrogensiloksaner, hvor det tilsettes en nettdannelsesaksellerator inneholdende tungmetallkarboksylat umiddelbart før påføring av blandingen på fibermaterialet og med etterfølgende oppvarmning av det dermed impregnerte eller belagte fibermateriale til nettdannelse av den påførte siloksanblanding, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes en blanding som består av

(A) 100 vektdeler av en α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av en viskositet mellom 100 og 3000 cP ved 20°C,

131091

(B) 28 til 350 vektdeler av en α,ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av en viskositet mellom 100 og 3000 cP ved 20°C og

(C) 2 til 6,7 vektdeler av en α,ω -bis-(trimetylsiloksy)-poly-metylhydrogensiloksan av en viskositet ved 20°C på maksimalt 100 cP, og at det

som nettdannelsesaksellerator anvendes

(D) 0,5 til 15%, referert til summen av vekten av polysiloksanene (A), (B) og (C), av et tungmetallkarboksylat eller dialkyltinnkarboksylat eller en blanding av slike karboksylater og at blandingens nettdannelse etter impregneringen eller belegningen bevirkes ved kort tids oppvarmning ved 100 til 120°C.

Eksempler på kjente nettdannelsesakselleratorer (D) er sinkoktoat, dibutyltinndilaurat, dibutyltinndiacetat, dioktyltinnmaleinat. Polysiloksanene (A), (B) og (C) er oppnåelig etter kjente fremgangsmåter, polydimetylsiloksanene (A) og (B) eksempelvis således slik det er omtalt i tysk utlegningsskrift nr. 1.134.881.

Når viskositeten av polydimetylsiloksanene (A, B) velges større enn 10^5 cP, lønner det seg å anvende blandingene ifølge oppfinnelsen i oppløsning. Man tar da for hver 100 g av komponent (A) fortrinnsvis 105 til 118 g av komponent (B) og 5,5 til 5,9 g av komponent (C) og blander disse tre polysiloksaner i et oppløsningsmiddel som toluen, xylen, perkloretylen, eller i en blanding av slike oppløsningsmidler, idet disse mengder vanligvis dimensjoneres således at man får en stamoppløsning med 30 til 40 vekt% innhold av polysiloksan (A), (B) og (C) tilsammen til forråd. For bruk fortynner man denne oppløsning med ytterligere mengder av oppløsningsmiddel, f.eks. med tre ganger vektsmengden og tilsetter en oppløsning av 40 til 60 vekt% av nettdannelsesaksellerator (D) i en av de ovennevnte oppløsningsmidler.

Velges viskositeten av polydimetylsiloksanene (A, B) mindre enn 10^5 cP, så er det å foretrekke en vandig emulsjon til anvendelsen. I dette tilfelle tar man for hver 100 g av komponent (A) fortrinnsvis 200 til 270 g av komponentene (B) og 2,8 til 3,6 g av komponent (C) og hertil et oppløsningsmiddel av ovennevnte type i en slik mengde at det samlede innhold av oppløsningene av polysiloksanene utgjør 60 til 70 vekt%. Denne oppløsning emulgerer man på kjent måte i vann under tilsetning av en hertil vanlig emulgator, fortrinnsvis et handelsvanlig partielt hydrolysert polyvinylacetat, i det følgende

131091

kort betegnet polyvinylalkohol. Mengdeforholdene er vanligvis å dimensjonere således at dimensjonene inneholder 30 til 36 vekt% av polysiloksaner; det har vist seg godt egnet et mengdeforhold på 65 g av polysiloksanene (A + B + C) : 35 g oppløsningsmiddel : 3 g emulgator : 82 g vann. Den således dannede stamemulsjon fortynner man for bruk med vann, f.eks. til fire ganger vekten og tilsetter hertil en vandig emulsjon av ovennevnte omtalte (D) oppløsning inneholdende 10 til 20 vekt% av nettdannelsesaksellerator (D) og en av de hertil vanlige emulgatorer, fortrinnsvis velger man mengdeforholdet til 47 g (D) : 53 g oppløsningsmiddel : 11 g emulgator : 172 g vann.

Til belegning av skillepapir påfører man de omtalte oppløsninger eller emulsjoner på vanlig måte, f.eks. ved hjelp av en rakelstrykeinnretning, i 10 til 20 mikron tykt sjikt på papiret og bevirker ved oppvarmning av det således overtrukne papir, fortrinnsvis ved 120°C, nettdannelsen som derved er fullendt etter 1 til 3 minutter.

Den vedhengningsnedsettende belegning ifølge oppfinnelsen har sammenlignet med tilsvarende hittil kjente midler den fordel å være utmerket slitasjefast uten at i forhold til dette avtrekningskraften, dvs. klebningen mellom skillepapir og klebestoff, økes eller den såkalte vandringsbestandighet og dermed oppnåelse av klebestoffets klebeevne etter å ha fjernet skillepapiret nedsettes. Derved er det å fremheve at det samlede av disse fordelaktige egenskaper bare oppnås i området for mengdeforholdene ifølge oppfinnelsen. Velger man ved liktblivende forhold av (C) : (A + B) mengden av dihydroksylerte komponenter (B) i forhold til monohydroksylert (A) større enn angitt, så er avrivningsfastheten av belegget utilstrekkelig; i omvendt tilfelle, altså ved et forhold (B) : (A) under området ifølge oppfinnelsen, forblir nettdannelsen ufullstendig, hvilket har til følge at klebeevnen av et med et slikt skillepapir i lengere tid dekket klebestoffsjikt avtar betraktelig. Det samme gjelder for et nedsatt forhold (C) : (A + B). Velger man endelig mengden av (C) i forhold til summen av komponentene (A) og (B) større enn angitt, så viser klebingen mellom skillepapir og klebestoff seg som utilfredsstillende sterkt og dette desto mer jo lenger det belagte papir lagres.

Det i følgende utførelseseksempler og sammenligningsforsøk som belegningsunderlag anvendte celluloseholdig fibermateriale er et satinert, ubleket råpapir med en kvadratmetervekt på 60 g. Slitasje-

fastheten av det nettdannede polysiloksanbelegg ble undersøkt på vanlig måte ved gniing med fingeren på det ferdige skillepapir.

Den i det følgende som "avtrekningskraft" betegnede måleverdi ble bestemt på følgende måte: Et ensidig med et klebrig overtrekk utstyrt, 24 mm bredt cellofanbånd, slik det er oppnåelig i handelen under varemerket "Tesaband 659", trykkes for hånden uten inneslutning av luftblærer på skillepapirets belagte side. Deretter ble båndet under mellomkopling av en fjærvekt avtrukket loddrett til papirflaten og den dertil nødvendige kraft avlest på fjærvekten.

Det avtrukkede klebebånd ble deretter for bestemmelse av den i det følgende som "vandringsbestandighet" betegnede størrelse klebet på en forkrommet og polert metallplate og igjen avtrukket fra denne under mellomkopling av en fjærvekt. På vekten ble det avlest den i mellomtiden i båndet gjenblivende klebekraft.

Innvirkningen av lengere berøringsstid ble hver gang foretatt på to ytterligere forsøksstykker således at skillepapiret og et stykke av cellofanbåndet først som omtalt ovenfor, klebes på hverandre og deretter ble trykket mot hverandre i fire uker mellom glassplater med en belastning på 10 g/cm^2 , idet temperaturen av ett forsøksstykke ble holdt på 20°C og det annet på 60°C . Deretter ble klebebåndet igjen løst fra skillepapiret under måling av avtrekningskraften og den gjenværende klebekraft bestemt som omtalt ovenfor. Den tilhørende opprinnelige klebekraft av båndet ble målt på et stykke herav som ikke var kommet i berøring med polysiloksan, på analog måte til 600 g. Kvotienten fra den hver gang etter innvirkning av skillepapiret gjenblivende klebekraft og den opprinnelige klebekraft av båndet gjaldt som mål for vandringsbestandigheten. Alle viskositetsangivelser gjelder ved 20°C .

Eksempel 1. (Oppløsning).

For fremstilling av en stamopløsning blander man 250 g α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av $3 \cdot 10^7$ cP viskositet, 120 g α , ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av $7 \cdot 10^6$ cP viskositet, 10 g α , ω -bis-(trimetylsiloksy)-polymetylhydrogensiloksan av 15 cP viskositet og 620 g xylen.

10 g herav fortynner man med 30 g xylen og tilsetter hertil 1 g av en oppløsning av 50 vekt% dibutyltinndilaurat i xylen. Den således dannede oppløsning påfører man ved hjelp av en rakel i omtrent 25 mikron tykt sjikt på papiret og oppvarmer dette deretter i 3 min. ved 120°C .

131091

Prøveresultater:

God slitasjefasthet:

Avtrekningskraft begynnende = 10 g
 etter 4 uker ved 20°C = 50 g
 etter 4 uker ved 60°C = 50 g,

Vandringsbestandighet start = $\frac{489}{600} = 81,5\%$
 etter 4 uker ved 20°C = $\frac{402}{600} = 67\%$
 etter 4 uker ved 60°C = $\frac{441}{600} = 73,5\%$.

Eksempel 2. (Oppløsning).

Man går frem analogt med eksempel 1 med den eneste modifikasjon at man endrer mengdeforholdet av de to først angitte polydimetylsiloksaner ved liktblivende sum, idet man anvender 170 g α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og 200 g α, ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan.

Prøveresultater:

God slitasjefasthet:

Avtrekningskraft start = 10 g
 etter 4 uker ved 20°C = 50 g
 etter 4 uker ved 60°C = 40 g,

Vandringsbestandighet start = $\frac{522}{600} = 87\%$
 etter 4 uker ved 20°C = $\frac{420}{600} = 70\%$
 etter 4 uker ved 60°C = $\frac{450}{600} = 75\%$.

Eksempel 3. (Emulsjon).

For fremstilling av en stamemulsjon blander man i første rekke

- 57 g α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av 1000 cP viskositet,
- 150 g α, ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av 3000 cP viskositet,
- 2 g α, ω -bis-(trimetylsiloksy)-polymetylhydrogensiloksan av 15 cP viskositet,
- 60 g toluen og
- 55 g perkloretylen.

Den således dannede oppløsning emulgerer man under tilsetning av 100 g av en vandig, 10 vekt%-ig polyvinylalkoholholdig oppløsning i så meget vann at innholdet av emulsjonen av polysiloksaner

131091

tilsammen utgjør 35,1 vekt%.

12 g av denne stamemulsjon fortynner man med 35 g vann og tilsetter hertil 2,5 g av en vandig emulsjon som inneholder 10 vekt% dibutyltinndilaurat (oppløst i toluen). Den således fremstilte blanding påfører man ved hjelp av en rakel i omtrent 25 mikron tykt sjikt på papiret og oppvarmer dette deretter i 3 min. ved 120°C.

Prøveresultat:

God slitastjefasthet:

Avtrekningskraft start = 1 g
 etter 4 uker ved 20°C = 20 g
 etter 4 uker ved 60°C = 80 g,

Vandringsbestandighet start = $\frac{480}{600} = 80\%$

etter 4 uker ved 20°C = $\frac{345}{600} = 59\%$

etter 4 uker ved 60°C = $\frac{402}{600} = 67\%$.

Eksempel 4. (Emulsjon).

Man går frem analogt eksempel 3 med den eneste forandring at man anvender

147 g av det angitte α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og

60 g av det angitte α, ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan

istedenfor de i eksempel 3 angitte mengder, gjennomfører forøvrig alt på helt lik måte.

Prøveresultat:

God slitastjefasthet:

Avtrekningskraft start = 1 g
 etter 4 uker ved 20°C = 30 g
 etter 4 uker ved 60°C = 50 g.

Vandringsbestandighet start = $\frac{462}{600} = 77\%$

etter 4 uker ved 20°C = $\frac{360}{600} = 60\%$

etter 4 uker ved 60°C = $\frac{390}{600} = 65\%$.

Til sammenligning angis i det følgende en rekke forsøk med slike siloksanblandinger hvori mengdedelen av en komponent ligger utenfor begrensningene ifølge oppfinnelsen eller mangler helt.

- 1) En oppløsning med utilstrekkelig mengde av komponent (A) ble fremstilt, idet man modifiserte det ovenfor omtalte eksempel 1

131091

så vidt så det ble anvendt.

70 g av det angitte α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og

300 g av det angitte α,ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan

alle øvrige forholdsregler ble bibeholdt således som det er angitt i eksempel 1.

Siloksanbelegningens slitastjefasthet viste seg som utilfredsstillende da det av dette belegg lar seg rive av synlige deler med en på skillepapiret trykket fingerspiss. Ytterligere undersøkelser ble således overflødige.

- 2) En oppløsning uten komponent (A), hvori det som i eksempel 1 og i sammenligningsforsøk 1 igjen ble anvendt 370 g hydroksylert polysiloksan, her imidlertid utelukkende α,ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og det forøvrig ble gått frem som tidligere beskrevet, ga likeledes en helt utilstrekkelig slitastjefasthet av belegget.
- 3) En emulsjon uten komponent (A), analogt eksempel 3, imidlertid med den modifikasjon at det her anvendte 207 g hydroksylerte polysiloksan utelukkende besto av α,ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan, mens alle øvrige forholdsregler var de samme, ga igjen en utilstrekkelig slitastjefasthet.
- 4) En oppløsning med en ut over området ifølge oppfinnelsen øket mengdedel av komponent (A) ble fremstilt, idet man modifiserte eksempel 1 så vidt at det ble anvendt
310 g av det angitte α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og
60 g av det angitte α,ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan,

alle øvrige forholdsregler ble bibeholdt således som angitt i eksempel 1.

Etter oppvarmning viser det således dannede siloksanbelegg på papiret seg som ufullstendig nettdannet; den viser en oljefilm på overflaten således at ytterligere undersøkelser var overflødig.

- 5) En oppløsning uten komponent (B), hvori det som i eksempel 1 ble anvendt 370 g hydroksylert polysiloksan, her imidlertid utelukkende α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og hvormed det forøvrig ble gått frem således som det er omtalt i eksempel 1, ga et ufullstendig nettdannet siloksanbelegg

131091

på papiret og følgelig en utilstrekkelig vandringsbestandighet.

- 6) En emulsjon uten komponent (B), hvori det som i eksempel 3 igjen ble anvendt 207 g hydroksylert polysiloksan, her imidlertid utelukkende α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan og hvormed det forøvrig ble gått frem således som i eksempel 3, ga riktignok et slitasjefast belegg, men av utilstrekkelig vandringshastighet:

Prøveresultat:

Avtrekningskraft start = 10 g
 etter 4 uker ved 20°C = 40 g
 etter 4 uker ved 60°C = langt over 300 g.
 Vandringsbestandighet start = $\frac{402}{600} = 67\%$
 etter 4 uker ved 20°C = $\frac{348}{600} = 58\%$

etter 4 uker ved 60°C langt under 10%.

- 7) Endelig ble det fremstilt en emulsjon med spesielt stor mengde av komponent (C) ved blanding av

105 g α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan (1000 cP),

345 g α, ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan (3000 cP),

30 g α, ω -bis-(trimetylsiloksy)-polymetylhydrogensiloksan (15 cP),

140 g toluen og

110 g perkloretylen

og emulgering av den således dannede oppløsning under tilsetning av 200 g av den samme polyvinylalkohol-emulsjon slik som angitt i eksempel 3, med så meget vann at innholdet av emulsjonen av polysiloksaner tilsammen utgjorde 35 vekt%. Med den således dannede stamemulsjon ble det videre gått frem som omtalt i eksempel 3. Siloksanbelegget på papiret viste riktignok god slitasjefasthet og vandringsbestandigheten var imidlertid allikevel helt uegnet på grunn av for sterk klebing til klebebåndet.

Prøveresultat:

Avtrekningskraft start = 15 g
 etter 4 uker ved 20°C = 200 g
 etter 4 uker ved 60°C = 300 g.
 Vandringsbestandighet start = $\frac{54}{60} = 84\%$
 etter 4 uker ved 20°C = $\frac{54}{60} = 84\%$
 etter 4 uker ved 60°C = $\frac{40}{60} = 70\%$

131091

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til impregnering eller belegning av celluloseholdig fibermateriale under anvendelse av en vandig emulsjon av en i et inert oppløsningsmiddel oppløselig og for kisel syre-estere og siloksan-harpikser fri blanding av endeplasserte silanol-gruppeholdige polydimetylsiloksaner og α, ω -bis-(trimetylsiloksy)-polymetylhydrogensiloksaner, hvor det tilsettes en nettdannelsesaksellerator inneholdende tungmetallkarboksylat umiddelbart før påføring av blandingen på fibermaterialet og med etterfølgende oppvarmning av det dermed impregnerte eller belagte fibermateriale til nettdannelse av den påførte siloksanblanding, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en blanding som består av

- A) 100 vektdeler av en α -(hydroksydimetylsiloksy)- ω -(trimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av en viskositet mellom 100 og 3000 cP ved 20°C,
- B) 28 til 350 vektdeler av en α, ω -bis-(hydroksydimetylsiloksy)-polydimetylsiloksan av en viskositet mellom 100 og 3000 cP ved 20°C og
- C) 2 til 6,7 vektdeler av en α, ω -bis-(trimetylsiloksy)-polymetylhydrogensiloksan av en viskositet ved 20°C på maksimalt 100 cP, og at det

som nettdannelsesaksellerator anvendes

- D) 0,5 til 15%, referert til summen av vekten av polysiloksanene A), B) og C), av et tungmetallkarboksylat eller dialkyltinnkarboksylat eller en blanding av slike karboksylater og at blandingens nettdannelse etter impregneringen eller belegningen bevirkes ved kort tids oppvarmning ved 100 til 120°C.

(56) Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1226745