FI000099141B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 99141

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 10 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 09J 7/04, C 08L 83/07
C 09D 183/07, B 32B 7/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 904308

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 31.08.90

(24) Alkupäivä - Löpdag 31.08.90

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 02.03.91

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.97

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

01.09.89 US 402392 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Dow Corning Corporation**, Midland, MI 48686-0994, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Peters, Yolanda Alice**, 3109 Applewood, Midland, MI 48640, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Rodiumia sisältävät silikoni-irrotuspäällysteet
Silikonsläppbeläggning innehållande rodium

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 763355 (C 08L 83/04), GB A 2143837 (C 08L 83/04), US A 4526953 (C 08G 77/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Paineherkkien liimojen irrotuspäällyksen valmistusmenetelmä, jossa käytetään rodiumilla käsiteltävän organopolysiloksaaniseoksen orgaaniseen liuottimeen tehtyä liuosta. Seos sisältää suuren viskositeetin omaavaa alkenyylejä sisältävää organopolysiloksaanikumia ja organovetypolysiloksaania. Päällys on erityisen käyttökelpoinen irrotettaville akryyliliimoille, jotka on levitetty siihen in-line.

Förfarande för framställning av en releasebeläggning för tryckkänsliga lim, vari man använder en lösning av en med rodium härdbar organopolysiloxankomposition i ett organiskt lösningsmedel. Kompositionen innehåller ett alkenylinnehållande organopolysiloxangummi med hög viskositet och ett organovätepolysiloxan. Beläggningen är speciellt användbar för att frigöra akryllim som applicerats därpå in-line.

Rodiumia sisältävät silikoni-irrotuspäällysteet

Tämän keksintö tarjoaa parannetun lämpökäsiteltävän silikonipäällysteseoksen, jota voidaan käyttää in-line-prosessissa laminaattien valmistukseen siten, että vältetään silikonipäällysteen ja liiman sitomisen tai yhteenliittämisen aiheuttamat ongelmat. Keksintö tarjoaa lisäksi parannetun silikonipäällysteseoksen, jota voidaan käyttää vaihtoehtoisten alustojen, kuten esimerkiksi polymeerikalvon ja huonolaatuisen paperin kanssa.

Julkaisuista US-4 526 953, GB-2 143 837 ja FI-763 355 tunnetaan irrotuskoostumus, joka on valmistettu kovettamalla polydiorganosiloksaanin, metyylivetypolysiloksaanin, katalysaattorin ja liuottimen seosta. Mikään niistä ei esitä akryyli-irrotusliimoille edullista, in-line-käytettyä seosta.

Nämä sekä muut päämäärät, jotka tulevat selviksi tarkasteltaessa seuraavaa patenttijulkaisua ja oheisia patenttivaatimuksia, saavutetaan käyttämällä esillä olevan keksinnön mukaista seosta ja menetelmää, joka lyhyesti sanottuna käsittää alustan päällystyksen seoksella, joka käsittää olefiiniradikaaleja sisältävän suuren viskositeetin omaavan organopolysiloksaanin orgaaniseen liuottimeen tehdyn liuoksen, organovetypolysiloksaanin ja rodiumia sisältävän katalyytin, levitetyn seoksen viimeistelyn alustalle ja liiman saattamisen irrotettavaan kosketukseen viimeistellyn seoksen kanssa. Edullisessa suoritusmuodossa esillä oleva keksintö käsittää edelleen menetelmän, jossa levitetään paineherkkää akryyliliimaa tämän keksinnön mukaisen viimeistellyn päällysteseoksen päälle in-line, jolloin saadaan irrotettava laminaatti.

Tämä keksintö koskee lämpökäsiteltävää silikoni-irrotusseosta sisältäen oleellisesti (A) polydihydrokarbyylisiloksaania, jonka Williamsin plastisuusluku on vähintään 115 ja joka sisältää vähintään kaksi piihin sidottua alkenyyliradikaalia, vähintään 90 prosentin kaikista hiilivetyradikaaleista ollessa metyyliradikaaleja, (B) katalyyttisen määrän rodiumia sisältävää hydrosilylaatiokatalyyttiä, (C) metyylivetypolysiloksaania ristiliitosaineena, jossa on keskimäärin vähintään kolme piihin sidottua vetyatomia molekyyliä kohti vetyatomien ollessa sidottuja eri piiatomeihin, siinä määrin, että piihin sidottuja vetyatomeja on 0,5-1,5 seoksen jokaista alkenyyliradikaalia kohti ja (D) sopivan määrän liuotinta antamaan seokselle 25°C:ssa alle 2 Pas:n viskositeetin.

Polydihydrokarbyylisiloksaanin (A) Williamsin plastisuusluku on vähintään 115 mitattuna standardin ASTM 926-67 mukaan, jossa määritetään materiaalin plastisuusluvun mittaustapa. Tällaisen plastisuusluvun omaavien polydimetyylisiloksaanien viskositeetti on tyypillisesti vähintään 5 000 Pas (5 miljoonaa senttipoisia) 25°C:ssa ja keskimääräinen moolimassa noin 200 000.

Polydihydrokarbyylisiloksaani (A) sisältää vähintään kaksi piihin sidottua alkenyyli-, kuten vinyyli-, allyyli-, sykloheksenyylietyyli- ja heksenyyliradikaalia ja vähintään 90 % kaikista hiilivetyradikaaleista on metyyliradikaaleja. Muut hiilivetyradikaalit kuin metyyliradikaalit ja alkenyyliradikaalit, joita voi olla mukana polydihydrokarbyylisiloksaanissa (A) käsittävät muut alkyyliradikaalit kuten etyyli-, propyyli-, butyyli- ja heksyyliradikaalit; sykloalifaattiset radikaalit kuten sykloheksyyliradikaalin; ja aromaattiset radikaalit kuten fenyyli-, bentsyyli-, tolyyli- ja fenyylietyyliradikaalit.

Polydihydrokarbyylisiloksaani (A) sisältää edullisesti kaavan $R_2SiO_{2/2}$ mukaisia dihydrokarbyylisiloksaaniyksiköitä, ja ketjun päättäjinä trihydrokarbyylisiloksaaniyksikköjä, joiden kaava on $R_3SiO_{1/2}$, jossa R tarkoittaa hiilivetyradikaalia, joista 90 % on metyyliradikaaleja ja joista vähintään kaksi on lopussa tyydyttämättömän sidoksen sisältävää alkenyyliradikaalia.

On edullista, että polydihydrokarbyylisiloksaani (A) koostuu olennaisesti yksiköistä, jotka valitaan dimetyylisiloksaaniyksikköjen, trimetyylisiloksaaniyksikköjen, alkenyylimetyylisiloksaaniyksikköjen ja alkenyylidimetyylisiloksaaniyksikköjen muodostamasta ryhmästä. Esimerkkejä siloksaaniyksiköistä, jotka muodostavat polydihydrokarbyylisiloksaani (A):n, ovat trimetyylisiloksaaniyksiköt, dimetyylisiloksaaniyksiköt, dimetyylivinyylisiloksaaniyksiköt ja metyylivinyylisiloksaaniyksiköt tarjoten edullisesti dimetyylivinyylisiloksaanipäästä estetyn polydimetyylisiloksaanikometyylivinyylisiloksaanin.

Polydihydrokarbyylisiloksaanin (A) valmistus on hyvin tunnettu organosilikonikirjallisuudessa eikä sitä tarvitse kuvata yksityiskohtaisesti tässä yhteydessä. Tyypillisesti alkenyylillä korvatut siloksaanit tasapainotetaan syklopolydimetyylisiloksaaneilla käyttämällä alkalista katalyyttiä, kuten KOH:ta. On huomattava, että tasapainotusprosesseilla valmistetut suoraketjuiset siloksaanit voivat sisältää pieniä määriä, kuten 0-15 paino-%, syklopolydihydrokarbyylisiloksaaneja, jotka voivat olla haihtuvia korkeintaan 150°C:n lämpötilassa. Tämän keksinnön käyttötarkoituksiin voidaan käyttää joko siloksaaneja, jotka sisältävät yhä pieniä määriä syklisiä yksikköjä

tai siloksaaneja, joista sivutuotteena syntyneet sykliset yksiköt on poistettu haihduttamalla. Vaikka polydihydrokarbyylisiloksaani (A) on suoraketjuinen ja siinä tulee olla vain piihin liittyneitä hiilivetyradikaaleja, tämän keksinnön alueen ja hengen mukaista on sallia, että siinä on mukana pieniä määriä epälineaarisia siloksaaniyksiköitä esim. $SiO_4/2$:ta ja $RSiO_3/2$:ta, jossa R on edellä kuvatun mukainen ja pieniä määriä muita piihin sidottuja radikaaleja, kuten hydroksyyli- ja alkoksyyliradikaaleja, joita on läsnä polydihydrokarbyylisiloksaaneissa satunnaisesti. Edullisesti polydihydrokarbyylisiloksaaneissa ei ole epälineaarisia siloksaaniyksiköitä ja satunnaisia radikaaleja, vaikka hydroksyylipäästä estettyjä polydihydrokarbyylisiloksaaneja pidetään esillä olevan keksinnön mukaisten seosten sopivina komponentteina (A).

Komponentti (B) on rodiumia sisältävä hydrosilylaatiokatalyytti, joka katalysoi tehokkaasti piihin sidottujen vetyatomien ja piihin sidottujen vinyyliradikaalien välistä additioreaktiota tunnetulla tavalla. Tyypillisesti komponentti (B) on rodiumia sisältävä yhdiste, kuten rodiumhalidikompleksi. Edullisesti rodiumia sisältävä katalyytti liukenee lämpökäsiteltävään silikoni-irrotusseokseen.

Rodiumia sisältävät hydrosilylaatiokatalyytit ovat hyvin tunnettuja organosilikonialalla eikä niitä tarvitse kuvata tarkemmin tässä yhteydessä. Mikäli tarvitaan yksityiskohtaisempaa tietoa, lukija löytää sitä esimerkiksi Chandran US-patentista 3 890 359.

Vaikkei se olekaan välttämätöntä, esillä olevan keksinnön päällysteseos voi sisältää tehokkaan määrän rodiumkatalyytin inhibiittoria. Kuten tunnettua, edulliset inhibiittorit alentavat metallikatalyyttien aktiivisuutta huoneen lämpötilassa pidentäen siten ajanjaksoa, jolloin seosta voidaan käyttää huoneenlämmössä sallimalla kuitenkin nopea viimeistely korkeissa lämpötiloissa. Esimerkkejä sopivista inhibiittoreista ovat pyridiini, akrylonitriili, 2-etenyyli-isopropanoli, perkloorietyleeni, asetyleenialkoholi, orgaaniset fosfiinit ja fosfiitit, bentsotriatsoli, orgaaniset sulfoksidit, aminofunktionaalisten siloksaanien metallisuolat, etyleenisesti tyydyttämättömät isosyanuraatit, alkenyylisiloksaanit, dialkyylikarboksyyliesterit, eeni-yynit ja tyydyttämättömät amidit.

Metyylivetypolysiloksaani (C) toimii polydihydrokarbyylisiloksaanin viimeistelyaineena päällysteseoksessa ja sen pitää sisältää keskimäärin vähintään kolme, edullisesti enemmän kuin kolme piihin sidottua vetyatomia molekyyliä kohti. Nimellä metyylivetypolysiloksaani tarkoitetaan, että ainakin kolme, mutta edullisesti kaikki piiatomit, jotka sisältävät vetyatomin, sisältävät myös ainakin yhden metyyliradikaa-

lin. Seoksen tehokkaan viimeistelyn kannalta on edullista, että mihinkään piiatomiin ei ole liittyneenä enempää kuin yksi piihin sidottu vetyatomi.

Edullisiin metyylivetypolysiloksaanin muodostaviin siloksaaniyksiköihin kuuluvat seuraavat yhdisteet, joissa Me tarkoittaa metyyliradikaalia: $Me_3SiO_{1/2}$, $Me_2HSiO_{1/2}$, $Me_2SiO_{2/2}$, $MeHSiO_{2/2}$, $MeSiO_{3/2}$, $SiO_{4/2}$ ja $HSiO_{3/2}$. Esimerkit metyylivetypolysiloksaaneista, joita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön mukaisissa prosesseissa, sisältävät niihin rajoittumatta $Me_3SiO_{1/2}$-yksiköistä ja $MeHSiO_{2/2}$-yksiköistä koostuvia siloksaaneja, $Me_3SiO_{1/2}$-yksiköistä, $Me_2SiO_{2/2}$-yksiköistä ja $MeHSiO_{2/2}$-yksiköistä koostuvia siloksaaneja, $HMe_2SiO_{1/2}$-yksiköistä, $Me_2SiO_{2/2}$-yksiköistä ja $MeHSiO_{2/2}$-yksiköistä koostuvia siloksaaneja, $SiO_{4/2}$-yksiköistä, $Me_3SiO_{1/2}$-yksiköistä ja $HMe_2SiO_{1/2}$-yksiköistä koostuvia siloksaaneja, $SiO_{4/2}$-yksiköistä ja $HMe_2SiO_{1/2}$-yksiköistä koostuvia siloksaaneja, $HMeSiO_{2/2}$-yksiköistä ja Me_2SiO-yksiköistä koostuvia siloksaaneja.

Erityisesimerkkejä metyylivetypolysiloksaaneista, joita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön mukaisissa seoksissa, ovat $(HMe_2SiO)_4Si$, $(MeHSiO)_4$, $MeSi(OSiMe_2H)_3$ ja edullisesti suurimolekyylipainoiset trimetyylipäällä estetyt polydimetyylisiloksaanikometyylivetysiloksaanit, joiden keskimääräinen kaava on esimerkiksi $Me_3SiO(Me_2SiO)_3(MeHSiO)_5SiMe_3$, $Me_3SiO(Me_2SiO)_{12}(MeHSiO)_{28}SiMe_3$, $Me_3SiO(MeHSiO)_{35}SiMe_3$ ja $Me_3SiO(Me_2SiO)_6(MeHSiO)_{10}SiMe_3$. Suurimolekyylipainoiset metyylivetypolysiloksaanit ovat edullisia silikoni-irrotusseoksien viimeistelykomponentteja, koska niiden haihtuvuus on alhainen ja koska ne pysyvät mukana ja viimeistelevät tehokkaammin silikoni-irrotusseokset korkeissa lämpötiloissa.

Metyylivetypolysiloksaanit ovat hyvin tunnettuja organosilikonialalla, joten niiden valmistusta ei tarvitse kuvata yksityiskohtaisesti tässä yhteydessä.

Kuten polyvetykarbyylisiloksaanien valmistuksen yhdeydessä mainittiin, on huomattava, että dimetyylisiloksaaniyksiköitä sisältävien metyylivetypolysiloksaanien valmistuksessa voidaan saada sivutuotteena pieniä määriä syklopolydimetyylisiloksaaneja. Näiden syklovetypolysiloksaanilajien mukanaololla tai niiden puuttumisella ei ole merkitystä esillä olevalle keksinnölle niin kauan kuin metyylivetypolysiloksaanilla on keskimäärin vähintään kolme piihin sidottua vetyä molekyyliä kohti.

Tämän keksinnön mukaiset päällystysseokset sisältävät edelleen sopivan määrän liuotinta (D) antamaan seokselle 25°C:ssa alle 2 Pas:n (2 000 senttipoisin) viskosi-

teetin. Tyypillisesti liuoksen normaalin kiehumispisteen pitäisi olla alle 150°C, jotta se voitaisiin poistaa helposti haihduttamalla seoksesta sen jälkeen, kun se on levitetty alustalle. Esimerkkejä sopivista liuottimista ovat alifaattiset hiilivedyt, kuten pentaani, heksaani ja heptaani, aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni ja ksyleeni, halogenoidut hiilivedyt ja teollisuusalkoholit.

Tehokasta viimeistelyä varten polydivetykarbyylisiloksaania (A) ja metyylivetypolysiloksaania sekoitetaan päällystysseokseen siinä määrin, että saadaan seos, joka sisältää 0,5-1,5 piihin sidottua vetyatomia jokaista seoksessa olevaa alkenyyliradikaalia kohden. Seokset, jotka sisältävät 0,9-1,1 piihin sidottua vetyatomia jokaista seoksessa olevaa tyydyttymätöntä radikaalia kohden, ovat edullisempia, koska silloin voidaan minimoida reaktiivisen funktionaalisuuden jäännös viimeistelyn jälkeen siten, että estetään myöhempi vuorovaikutus käytetyn liiman kanssa.

Lämpökäsiteltävässä seoksessa käytettävän rodiumia sisältävän katalyytin (B) määrä on yksinkertaisesti se määrä, joka katalysoi piihin sidotun vedyn addition piihin sidottuun alkenyyliin ja jolla saavutetaan haluttu viimeistelyaika erityisessä viimeistelylämpötilassa. Rodiumia sisältävän katalyytin sopiva määrä voidaan määrittää yksinkertaisilla kokeilla. Rodiumia sisältäviä katalyyttejä käytetään tyypillisesti sellaisia määriä, jotka riittävät tarjoamaan 50-500 paino-osaa rodiumia jokaista (A):n ja (C):n painosumman miljoonasosaa kohden.

Lämpökäsiteltävä päällystysseos voi sisältää edelleen lisäkomponentteja, kuten irrotusta säätteleviä lisäaineita, pigmenttejä, reologisia säätelylisäaineita, alusta-adheesion edistäjiä ja lisäaineita, jotka säätelevät päällystysseoksen tunkeutumista alustaan, jotka eivät haittaa seoksen viimeistelyä tai sen käyttöä irrotusaineena.

Erityisesti tulee huomata, että irrotusta säätelevien lisäaineiden, kuten tolueeniin liukoisten siloksaanihartsien käyttö on otettu huomioon esillä olevan keksinnön puitteissa. Nämä irrotuslisäaineet ovat (a) $(CH_3)_3SiO_{1/2}$-yksiköiden, (b) alkenyylimetyylisiloksaaniyksiköiden ja (c) $SiO_{4/2}$-yksiköiden kopolymeerejä (a)+(b)-yksiköiden suhteen (c)-yksiköihin ollessa 0,6:1 - 1,1-1 ja kopolymeerin piihin sidotun hydroksipitoisuuden ollessa alle 0,7 painoprosenttia. Mikäli irrotuslisäaineita käytetään, niitä lisätään tyypillisesti 5-45 % päällysteseoksen painosta.

Päällysteseokset valmistetaan sekoittamalla edellä kuvattujen komponenttien ja minkä tahansa lisäkomponentin halutut määrät millä tahansa sopivalla tavalla, kuten vatkaamalla tai sekoittamalla ja missä tahansa järjestyksessä. Edullisesti metyyli-

vetypolysiloksaani ja rodiumia sisältävä katalyytti yhdistetään sekoituksen loppuvaiheessa. Tyypillisesti lämpökäsiteltävä päällysteseos voidaan valmistaa sopivasti yhdistämällä kaksi ei-lämpökäsiteltävää seosta, jotka sekoitettaessa oikeissa suhteissa tuottavat lämpökäsiteltävän päällysteseoksen.

Toisaalta esillä oleva keksintö koskee menetelmää, jolla valmistetaan laminaatti, johon kuuluu alusta ja siihen irrotettavasti kiinnitetty liima. Mainittu menetelmä käsittää seuraavat vaiheet: (I) alustapinnan päällystäminen lämpökäsiteltävällä silikoni-irrotuspäällysteellä, (II) päällystetyn silikoni-irrotuspäällysteen kuumentamisen kunnes se on kiinnittynyt alustaan ja (III) liiman levittämisen alustaan lämpökäsittelyllä yhdistettyyn silikonipäällysteeseen lämpökäsiteltävän silikoni-irrotuspäällyste koostuessa oleellisesti (A) polydihydrokarbyylisiloksaanista, jonka Williamsin plastisuusluku on vähintään 115 ja joka sisältää vähintään kaksi piihin sidottua alkenyyliradikaalia vähintään 90 %:n kaikista hiilivetyradikaaleista ollessa metyyliradikaaleja, (B) katalyyttisen määrän rodiumia sisältävää hydrosilylaation katalyyttiä, (C) metyylivetypolysiloksaania ristiliitosaineena, jolla on vähintään kolme piihin sidottua vetyatomia molekyyliä kohti vetyatomien ollessa sidottuja erillisiin piiatomeihin, siinä määrin, että se riittää tarjoamaan 0,5-1,5 piihin sidottua vetyatomia seoksen jokaista alkenyyliradikaalia kohti ja (D) sopivan määrän liuotinta antamaan seokselle 25°C:ssa alle 2 Pas:n viskositeetin.

Tämän keksinnön mukaisissa menetelmissä käytettävät seokset, edulliset suoritusmuodot mukaanlukien, ovat edellä kuvattuja.

Mitä tahansa kiinteää alustaa voidaan käsitellä esillä olevan keksinnön mukaisilla seoksilla, jolloin liimamateriaalit voidaan irrottaa niistä. Esimerkkejä sopivista substraateista ovat selluloosamateriaalit, kuten paperi, kartonki ja puu; metallit, kuten alumiini, rauta ja teräs; silikaattimateriaalit, kuten keramiikka, lasi ja betoni ja synteettiset materiaalit, kuten polyesteri, polyepoksidi ja polyetyleeni. Jotta voidaan varmistaa silikonipäällysteen oikea lämpöviimeistely ja kiinnittyminen, alustan pitäisi olla puhdas eikä se saisi sisältää epäedullisella tavalla irrotuspäällysteen lämpöviimeistelyä inhiboivia aineita, kuten amiineja, merkaptaaneja ja fosfideja sisältäviä aineita.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen hyödyllinen valmistettaessa laminaattia alustasta ja liimasta, jolloin liima on irrotettavissa alustasta mainitun menetelmän käsittäessä vaiheen, jossa liimaa levitetään in-line alustan silikonipinnalle.

Laminaatin valmistusmenetelmässä alustan pinta voidaan päällystää tämän keksinnön mukaisella lämpökäsiteltävällä silikoniseoksella millä tahansa hyvin tunnetulla menetelmällä, jolla päällystetään joustavia alustoja, kuten sivelemällä, kastamalla, sumuttamalla, laahusveitsipäällystimellä, veitsirullalla, kääntörullalla ja kaivertamalla. Mikä tahansa sopiva määrä päällystemateriaalia voidaan levittää alustalle. Yleensä käytetään ohutta silikoni-irrotuspäällystettä, niin että saadaan noin 0,1-0,2 grammaa liuotinta sisältämätöntä seosta päällystettyä neliömetriä kohti, edullisesti noin 1 gramma seosta päällystettyä neliömetriä kohti.

Silikonipäällysteseoksen lämpökäsittely voidaan aloittaa millä tahansa sopivalla tavalla, kuten infrapunalampuilla, säteilyllä tai ilmakierrätysuunilla, mikä on usein sopivin tapa. Lämpökäsittely voidaan suorittaa missä tahansa sopivassa lämpötilassa, mutta typillisesti on edullisinta käyttää huoneenlämpötilaa korkeampia lämpötiloja kuten 50°-150°C , edullisemmin lämpötila on välillä 70°-120°C ja edullisimmin välillä 70°-90°C, jotta saadaan aikaan nopea käsittely samalla kun säästetään energiaa.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä liima levitetään, edullisesti in-line, alustan lämpökäsitellylle silikonipinnalle. In-line tarkoittaa, että liima levitetään alustan silikonipäällystetylle pinnalle nopeasti silikonin lämpökäsittelyn jälkeen ilman, että silikonipäällystetty alusta halutaan ja varastoidaan ennen liiman levitysvaihetta. Tyypillisesti liima levitetään alle tunnin kuluttua silikonin lämpökäsittelyn jälkeen ja tavallisesti alle 5 minuutissa sen jälkeen.

Liima voidaan levittää millä tahansa tunnetulla menetelmällä, kuten päällystämällä kuumalla sulalla liimalla tai liimahartsien liuottimessa olevalla liuoksella tai puristamalla levymateriaalilla tuettu liimakalvo silikonipäällystetylle pinnalle.

Tämän keksinnön mukaisissa menetelmissä käytettävä liimamateriaali ei ole ratkaiseva ja voidaan käyttää mitä tahansa tunnettuja materiaaleja. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen hyödyllinen akryyliliimoja käytettäessä, koska nämä liimat, käytettäessä in-line, sitoutuvat tai liittyvät kiinteästi alalla aiemmin käytettyyn SiH-vinyylillä käsiteltyyn silikonipäällystykseen. Akryyliliimat sisältävät polyakrylaattielastomeerejä ja niitä käytetään runsaasti siirtokuvissa, teipeissä ja monissa muissa yleisissä liimalaminaateissa.

Seuraavat esimerkit on esitetty valaisemaan keksintöä alan asiantuntijoille ja niitä ei pidä tulkita keksintöä rajoittaviksi, joka on kuvattu asianmukaisesti mukaanliite-

tyissä patenttivaatimuksissa. Kaikki suhteet ja prosentit pohjautuvat painoon, ellei toisin ole ilmoitettu.

Seoksen lämpökäsittelyaika tarkoittaa ajanjaksoa, joka kuluu siihen, että saavutetaan olosuhteet, jolloin päällyste ei tahri, ei kulkeudu eikä lähde irti sen jälkeen kun seos on päällystetty S2S-voimapaperille kerrospaksuudella 0,45 kg riisiä kohti.

Olosuhteet, joissa päällyste ei tahri, määritettiin viiruttamalla päällystyksen pintaa kevyesti sormella ja havainnoimalla, ettei viirutetulle alueelle tullut samentumaa.

Olosuhteet, joissa päällyste ei kulkeudu, määritettiin kiinnittämällä lujasti tavallinen, paineelle herkkä liimateippi päällystykseen, poistamalla teippi ja taittamalla teipin liimapinnat toisiaan vastaan. Päällysteen kulkeutumattomuus teippiin osoitettiin havaitsemalla, että teippipinnat oli yhtä vaikea irrottaa toisistaan kuin vastaavalla tavalla yhteenliitetty käyttämätön teippi.

Olosuhteet, joissa päällyste ei hankaudu pois, määritettiin hankaamalla päällystettä voimakkaasti etusormella ja havaitsemalla, että päällystettä ei voinut irrottaa paperista.

Liiman irrotuskokeen näytteet valmistettiin käyttämällä täysin käsiteltyä päällystä seuraavasti. Lämpökäsitelty päällyste päällystettiin liimalla käyttämällä Monsanto (St. Louis, MO.) akryyliliimaa GMS-263 (tämän jälkeen akryyliliima). Liimaliuos levitettiin päällysteelle märkäpaksuuden ollessa 0,076 mm käyttämällä alasvedettävää tankoa. Levitetty liima kuivattiin ilmalla huoneenlämmössä minuutin ajan, kuumennettiin 70°C:ssa minuutin ajan ja jäähdytettiin huoneenlämpöön minuutissa. 27 kg:n mattapintainen litografi levitettiin kuivatulle liimalle, ja saatu laminaatti puristettiin 2,0 kg painavalla kumipäällysteisellä telalla. Koelaminaattia vanhennettiin sen jälkeen huoneen lämmössä ja 70°C:ssa ja leikattiin 2,5x15,2 cm:n liuskoiksi. Laminaattia vedettiin erilleen nopeudella 30,5 cm/minuutti käyttäen Keil-testilaitetta. Havainnoidut arvot ovat keskimäärin 4 lukemaa yhden vedon aikana näytettä kohti. Keil-testilaite on kuvattu viitteessä TAPPI, vol. 43, n:o 8, sivut 164A-165A (elokuu 1960).

Esimerkki 1

Valmistettiin esillä olevan keksinnön mukaista seosta sekoittamalla seuraavia aineita, kunnes seos oli homogeeninen: 300 osaa dimetyylivinyylisiloksaanipäällä estettyä polydimetyylisiloksaanikometyylivinyylisiloksaania, jonka Williamsin plasti-

suusluku oli 140 ja vinyylipitoisuus 0,8 %, 696 osaa tolueeniä, 0,2 osaa rodiumia sisältävää katalyyttiä, jonka kaava on $RhCl_3\{S(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2\}_3$ ja 3,2 osaa polymetyylivinyylisyklosiloksaania, joka toimi katalyytin inhibiittorina ja jonka kaava on (MeViSiO)4-6. Tämän keksinnön mukainen seos valmistettiin sekoittamalla 200 osaa edellä olevaa seosta ja 799 osaa heptaania ja 1,0 osaa trimetyylisiloksaanipäällä estetyä polymetyylivetysiloksaaninestettä, jonka viskositeetti oli noin 5 mPas 25°C:ssa ja käytettävissä oleva vetysisältö noin 1,67 %. Vertailun vuoksi valmistettiin identtinen seos, joka sisälsi rodiumyhdisteen sijasta vinyylisiloksaaniplatinakompleksia.

Valmistetut lämpökäsiteltävät seokset levitettiin hyvin kiillotetulle voimapaperille 12# Mayer-tangolla ja kuumennettiin 250°C:ssa 10 sekunnin ajan kiertoilmauunissa. Kymmenen minuutin kuluttua lämpökäsitelty silikonipäällyste päällystettiin akryyliliimalla GMS-263 ja sen irrotusvoimaominaisuudet arvioitiin, kuten edellä on esitetty. Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetulla laminaatilla saatiin huomattavasti pienemmät irrotusarvot kuin vertailuseoksesta valmistetulla laminaatilla.

Esimerkki 2

Valmistettiin esillä olevan keksinnön mukaista seosta sekoittamalla seuraavia aineita, kunnes seos oli homogeeninen: 300 osaa dimetyylivinyylisiloksaanipäällä estettyä polydimetyylisiloksaanikometyylivinyylisiloksaania, jonka Williamsin plastisuusluku oli 140 ja vinyylipitoisuus 0,8 %, 696 osaa tolueenia, 0,2 osaa rodiumia sisältävää katalyyttiä, jonka kaava on $RhCl_3\{S(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2\}_3$ ja 3,2 osaa polymetyylivinyylisyklosiloksaania, joka toimi katalyytin inhibiittorina ja jonka kaava on (MeViSiO)4-6. Tämän keksinnön mukainen seos valmistettiin sekoittamalla 100 osaa edellä olevaa seosta ja 400 osaa heksaania ja 0,5 osaa trimetyylisiloksaanipäällä estettyä polymetyylivetysiloksaaninestettä, jonka viskositeetti oli noin 5 mPas 25°C:ssa ja käytettävissä oleva vetysisältö noin 1,67 %. Vertailun vuoksi valmistettiin identtinen seos, joka sisälsi rodiumyhdisteen sijasta vinyylisiloksaaniplatinakompleksia ja 0,2 osaa etynyylisykloheksaania.

Valmistetut lämpökäsiteltävät seokset levitettiin hyvinkiillotetulle voimapaperille 12# Mayer-tangolla ja kuumennettiin 250°C:ssa tai 350°C:ssa 10, 30 tai 50 sekunnin ajan kiertoilmauunissa. Lämpökäsitellyt silikonipäällysteet päällystettiin akryyliliimalla GMS-263 välittömästi tai sen jälkeen kun niitä oli vanhennettu huoneenlämmössä 1 tai 7 päivää ja niiden ominaisuudet arvioitiin irrotusvoimien avulla identtisesti. Taulukossa I olevat tulokset osoittavat esillä olevan keksinnön mukaisen

menetelmän edut silloin, kun vuorimateriaalia lämpökäsitellään alhaisessa lämpötilassa tai korkeassa lämpötilassa lyhyen aikaa ja kun se saatetaan välittömästi kosketukseen akryyliliiman kanssa. Tällaistä etua on havaittavissa, vaikka vähemmässä määrin, jos vuorimateriaali saatetaan kosketukseen liiman kanssa 7 päivän kuluttua.

Taulukko 1

Menetelmä	Lämpökäsittely		Irrotus, g/2,54 cm		
			Välitön	1 päivä	7 päivää
Tämä keksintö	110°C	10	Repeämä	140	40
		30	110	70	35
		50	60	50	35
Vertailu	110°C	10	450	160	95
		30	225	150	65
		50	200	140	60
Tämä keksintö	166°C	10	45	75	35
		30	45	50	35
		50	45	60	40
Vertailu	177°C	10	110	85	55
		30	40	40	33
		50	30	35	30

Patenttivaatimukset

1. Alustasta ja siihen irrotettavasti kiinnitetystä liimasta koostuvan laminaatin valmistusmenetelmä, joka on
tunnettu siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

(I) alustapinnan päällystämisen lämpökäsiteltävällä silikoni-irrotuspäällysteellä

(II) päällystetyn silikoni-irrotusseoksen kuumennuksen kunnes se on lämpökäsitelty alustaan; ja

(III) liiman levityksen alustalle lämpökäsitellylle silikonipäällysteelle, jolloin lämpökäsiteltävä silikoni-irrotusseos koostuu olennaisesti

(A) polydihydrokarbyylisiloksaanista, jonka Williamsin plastisuusluku on ainakin 115 ja joka sisältää ainakin kaksi piihin sidottua alkenyyliradikaalia, hydrokarbyyliradikaalien ollessa ainakin 90 %:isesti metyyliradikaaleja,

(B) katalyyttisestä määrästä rodiumia sisältävää hydrosilylaatiokatalyyttiä,

(C) metyylivetypolysiloksaania ristiliitosaineena, jossa on vähintään kolme piihin sidottua vetyatomia molekyyliä kohti vetyatomien ollessa sidottuja erillisiin piiatomeihin, siinä määrin, että se riittää tarjoamaan 0,5-1,5 piihin sidottua vetyatomia seoksen jokaista alkenyyliradikaalia kohti, ja

(D) sopivan määrän liuotinta antamaan seokselle 25°C:ssa alle 2 Pas:n viskositeetin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että (A) on dimetyylivinyylisiloksaanipäällä estetty polydimetyylisiloksaanikometyylivinyylisiloksaani, (B) on rodiumkompleksikatalyytti, jota on mukana 50-500 paino-osaa rodiumia yhtä miljoonaa osaa (A):n ja (C):n painosummaa kohti ja (C) on trimetyylipäällä estetty polydimetyylisiloksaanikometyylivetysiloksaani.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liima on akryyliliima.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että akryyliliima levitetään in-line alustaan lämpökäsiteltyyn silikonipäällysteeseen.

5. Lämpökäsiteltävä silikoni-irrotusseos, **tunnettu** siitä, että se koostuu olennaisesti

(A) polydihydrokarbyylisiloksaanista, jonka Williamsin plastisuusluku on ainakin 115 ja joka sisältää ainakin kaksi piihin sidottua alkenyyliradikaalia, hydrokarbyyliradikaalien ollessa ainakin 90 %:isesti metyyliradikaaleja,

(B) katalyyttisestä määrästä rodiumia sisältävää hydrosilylaatiokatalyyttiä,

(C) metyylivetypolysiloksaania ristiliitosaineena, jossa on vähintään kolme piihin sidottua vetyatomia molekyyliä kohti vetyatomien ollessa sidottuja erillisiin piiatomeihin, siinä määrin, että se riittää tarjoamaan 0,5-1,5 piihin sidottua vetyatomia seoksen jokaista alkenyyliradikaalia kohti, ja

(D) sopivan määrän liuotinta antamaan seokselle 25°C:ssa alle 2 Pas:n viskositeetin.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että (A) on dimetyylivinyylisiloksaanipäällä estetty polydimetyylisiloksaanikometyylivinyylisiloksaani, (B) on rodiumkompleksikatalyytti, jota on mukana 50-500 paino-osaa rodiumia yhtä miljoonaa osaa (A):n ja (C):n painosummaa kohti ja (C) on trimetyylipäällä estetty polydimetyylisiloksaanikometyylivetysiloksaani.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett laminat bestående av ett releaselim, **kännetecknat** av att det innefattar följande steg:

(I) beläggning av en substratyta med härdbar silikonreleasesammansättning

(II) uppvärmning av den belagda silikonreleasesammansättningen tills den härdats vid substratet; och

(III) påstrykning av ett lim på silikonbeläggningen som härdats vid substratet, varvid den härdbara silikonreleasekompositionen består väsentligen av

(A) en polydihydrokarbylsiloxan med ett Williams' plasticitetstal av åtminstone 115 och innehållande åtminstone två kiselbundna alkenylradikaler, varvid åtminstone 90 % av alla hydrokarbylradikaler är metyl,

(B) en katalytisk mängd av en rodiumhaltig hydrosilyleringskatalysator,

(C) ett tvärbindningsmedel av en metylvätepolysiloxan som har i medeltal åtminstone tre kiselbundna väteatomer per molekyl och väteatomerna bundna vid separata kiselatomer, i en mängd tillräcklig för att åstadkomma från 0,5 till 1,5 kiselbundna väteatomer för varje alkenylradikal i sammansättningen, och

(D) i ett lösningsmedel i en tillräcklig mängd för att i komposition åstadkomma en viskositet vid 25°C, som är mindre en 2 Pas.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att (A) är en polydimetylsiloxankometylvinylsiloxan som är ändblockerad med dimetylvinylsiloxan, (B) är en rodiumkomplexkatalysator, som är närvarande i en mängd av från 50 till 500 viktdelar rodium per varje en miljon vikt delar av (A) + (C) och (C) är en polydimetylsiloxankometylvätesiloxan som är ändblockerad med trimetyl.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att limmet är ett akryllim.

4. Förfarande enligt patentkrav 3, **kännetecknat** av att akryllimmet appliceras inline på silikonbeläggningen som är härdbar vid substratet.

5. Härdbar silikonreleasesammansättning **kännetecknad** av att den består väsentligen av

(A) en polydihydrokarbylsiloxan med ett Williams' plasticitetstal av åtminstone 115 och innehållande åtminstone två kiselbundna alkenylradikaler, varvid åtminstone 90 % av alla hydrokarbylradikaler är metyl,

(B) en katalytisk mängd av en rodiumhaltig hydrosilyleringskatalysator,

(C) ett tvärbindningsmedel av en metylvätepolysiloxan som har i medeltal åtminstone tre kiselbundna väteatomer per molekyl, varvid väteatomerna är bundna vid separata kiselatomer, i en mängd tillräcklig för att åstadkomma mellan 0,5 och 1,5 kiselbundna väteatomer för varje alkenylradikal i sammansättningen, och

(D) en tillräcklig mängd lösningsmedel för att ge sammansättningen en viskositet vid 25°C, som är mindre en 2 Pas.

6. Sammansättning enligt patentkrav 5, **kännetecknad** av att (A) är en polydimetylsiloxankometylvinylsiloxan, som är ändblockerad med dimetylvinylsiloxan, (B) är en rodiumkomplexkatalysator, närvarande i en mängd mellan 50 och 500 viktdelar rodium per varje en miljon viktdelar av (A) + (C), och (C) är en polydimetylsiloxankometylvätesiloxan som är ändblockerad med trimetyl.