

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 872776 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **872776**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 83/04
D21H 19/32
C08L 83:05
C08L 83:07**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.06.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.06.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.12.1987**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

24.06.1986 FR 8609310

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rhône-Poulenc Chimie, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Fau, Alain, France, RANSKA, (FR)

2 •Fillippi, Gerard, France, RANSKA, (FR)

3 •Violland, Robert, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

**Orgaanopolysiloksaanien polyadditiokoostumusten varastointia kestävät vesiemulsiot käytettäväksi taipuisien materiaalien
päälystämiseen.**

Lagringsbeständiga vattenemulsioner av organopolysiloxaners polyadditionskompositioner för beläggning av böjliga material.

Orgaanopolysiloksaanien polyadditiokoostumusten varastointia kestävät vesiemulsiot käytettäväksi taipuisien materiaalien päällystämiseen

Kyseessä oleva keksintö koskee ohuiksi kerroksiksi hydrosilylointireaktion avulla verkkoutuvien orgaanopolysiloksaanikoostumusten vesiemulsioita, joita voidaan käyttää taipuisien materiaalien kuten tekstiilikuitujen, paperin, kartongin, muoviaiaineiden, metallilevyjen yms. päällystämiseen, erikoisesti näiden materiaalien tekemiseen vettä hylkiviksi ja/tai kiinni tarttumattomiksi liimautuvien aineiden suhteen.

Tämän tyyppisiä koostumuksia on tunnettu jo kauan silikoniteollisuudessa ja niitä on selostettu erikoisesti lukuisissa patenteissa ja patenttiansomuksissa.

Ne sisältävät saman tyyppisiä verkkoutumissysteemejä, nimittäin:

- ainakin yhtä orgaanopolysiloksaania, joka sisältää molekyyliä kohti ainakin kaksi vinyyliryhmää, jotka kumpikin ovat liittyneet piiatomiin, ja joita tullaan seuraavassa nimittämään SiVi-ryhmäksi,
- ainakin yhtä orgaanovetypolysiloksaania, joka sisältää molekyyliä kohti ainakin kolme vetyatomia, joista kukin on liittynyt piiatomiin, ja joita tullaan nimittämään seuraavassa SiH-ryhmäksi,
- katalyyttisesti tehokkaan määrän platinaryhmän metallin yhdistettä, joka katalysoi hydrosilylointireaktion.

Vettä sisältävän polyadditioemulsion käyttämistä paperin tekemiseksi kiinni tarttumattomaksi on selostettu US-patentissa 3 527 659 (sarake 1, rivit 25-28, sarake 2, rivit 37-46 ja sarake 3, rivit 60-65).

Vettä sisältäviä polyadditioemulsioita yleensä ja veden osuutta platinakatalysointorin inhibointiaineena ja kovettuneen koostumuksen saamista alustalle veden haihtumisen jälkeen, on selostettu myös FR-patentin 1 528 464 sivun 5 vasemmalla sarakkeella, mikä patentti vastaa US-patenttia 3 445 420.

Edellä mainitussa kohdassa pidetään kiinni siitä seikasta, että vesiemulsioon syntyminen ei ole mahdollista muuta kuin olosuhteissa joissa ei tapahdu kuin hyvin vähän SiH:n hydrolysoitumista.

US-patentti 3 900 617 tekee selkoa vesiemulsiosta, joka sisältää vinyyli-diorganopolysiloksaanina molemmista päistään dimetyylivinyylisiloksyyliryhmän avulla salvattua diorganopolysiloksaania. Tämä patentti ilmoittaa myös, että emulsion säilyttämiseksi sen valmistuksen jälkeen on edullista valmistaa kaksi erillistä emulsiota, toinen jota nimitetään seuraavassa A osaksi ja joka sisältää vinyyli-diorganopolysiloksaanin ja hydrosilylointikatalysaattorin, ja toinen jota seuraavassa nimitetään B osaksi, joka sisältää vety-diorganopolysiloksaanin.

Sopivia emulgoivia aineita ovat erikoisesti polyvinyylialkoholi A osaa varten ja polyalkyleeniglykolien etyylietterit tai alkyylifenyylietterit B osaa varten.

FR-patentissa 2 338 316 neuvotaan myös, että emulsio on säilytettävä kahtena erillään olevana osana A ja B, jotka sekoitetaan juuri käyttöhetkellä ja mainitaan myös tarkemmin, että A osan valmistuksen aikana on platinakatalysaattori lisättävä vinyyli-diorganopolysiloksaaniin ennen sen emulgoimista.

Mutta näiden kahden osan A ja B myyminen kaupallisesti siinä muodossa kuin on esitetty edellä olevissa kahdessa patentissa, tuottaa myös hankaluuksia.

Ensiksikin on kuljetettavan veden määrä suuri, mikä lisää kuljetuskustannuksia. Lisäksi, ja ennen kaikkea, on käyttäjän ennen jokaista käyttöä sekoitettava A ja B osat tarkasti määrättyjen suhteiden mukaan saadakseen samalla kertaa halutun suhteen SiH/SiVi ja platinakatalysaattorin määrän.

Olisi mukavampaa, jos käyttäjällä olisi hallussaan kahteen osaan jaettu vesiemulsio, joista ensimmäinen osa A sisältää mieluummin konsentroituna ja erittäin hyvin varastointia kestäväenä vesiemulsiona polysiloksaanin, jossa on SiVi-ryhmiä ja poly-

siloksaanin, jossa on SiH-ryhmiä, ja toisessa osassa B hydro-silylointikatalyysaattorin katalysoivan vesiemulsioon. Valmistukseen koostumuksensa ei käyttäjän tarvitsisi muuta kuin laimentaa mahdollisesti määrätty määrä A osaa ja lisätä juuri tarvittava määrä B osan katalysoivaa emulsiota, ja näin jäisi pois mahdollisten erehdysten riski suhteen SiH/SiVi ja katalyysaattorin määrän kohdalla.

Kyseessä olevan keksinnön päämääränä on juuri ehdottaa edellä esitettyä tyyppiä olevaa koostumusta kahdessa osassa, joista ensimmäinen osa A sisältää varastointia hyvin kestävä vesiemulsio (stabilia ainakin yhden vuoden ajan), mahdollisesti konsentroituina, SiH-ryhmiä sisältävää polysiloksaania ja SiVi-ryhmiä sisältävää polysiloksaania, ja toisen B osan, joka sisältää katalysoivan emulsioon.

Tämän tyyppistä hyvin varastointia kestävä koostumusta, joka sisältää A ja B osat, ei tiettävästi ole koskaan nimenomaan selostettu, sillä tämän tyyppinen A osa on katsottu tähän asti ei-stabiiliksi varastoinnissa ja reaktiokykynsä menettäväksi. Mutta tämä stabiilisuusprobleema ja reaktiokyvyn menetys varastoinnin aikana on nyt ratkaistu, ja se on kyseessä olevan keksinnön kohde, yhtäältä spesifisten polysiloksaani valinnan avulla osassa A, yhtä hyvin SiVi-ryhmiä sisältävän siloksaanin kuin SiH-ryhmiä sisältävien polysiloksaani suhteen, ja toisaalta emulgointiaineiden valinnan avulla.

Seuraavassa ovat, ellei toisin mainita, prosenttiluvut ja osat laskettuina painosta.

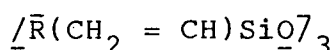
Kyseessä oleva keksintö koskee orgaanopolysiloksaanikoostumusta tunnettu siitä, että se on ennen käyttöä kahden vesiemulsioon, A ja B muodossa, joista vesiemulsio A sisältää seuraavia:

- V_1 lähes suora diorgaanopolysiloksaani, jonka ketjussa kummatkin päät on suojattu vinyylidiorgaanosiloksyyliryhmällä,
- V_2 statistinen vinyyliorgaanodiorgaanopolysiloksaani-kopolymeri, lähes suoraketjuinen ja ketjun kummatkin päät suojattu ryhmällä, joka valitaan vinyylidiorgaanosiloksyyli- ja tri-

orgaanosiloksyyliryhmistä, joissa on ainakin kolme SiVi-ryhmää molekyyliä kohti,

- H_1 statistinen, lähes suoraketjuinen diorgaano-orgaanovetypoly-siloksaani-kopolymeeri, joka sisältää ainakin kolme SiH-ryhmää molekyyliä kohti ja ketjun kumpikin pää on suojattu ryhmällä, joka valitaan triorgaanosiloksyyli- ja diorgaanovetysiloksyyliryhmistä,

- V_3 vinyylisyklotrisiloksaani, jonka kaava on:



jossa R valitaan seuraavista: alkyyli-ryhmä C_1 - C_4 , fenyyli-ryhmä ja trifluoro-3,3,3-propyyli-ryhmä, ja jota lisätään sellainen määrä että V_3 toisi koostumukseen SiVi-ryhmiä lukumäärältään 0,5 - 60%, mieluummin välillä 1,5-20%,

- E emulgoiva aine, joka on seos, jossa on polyvinyylialkoholia E_1 ja ainakin yhtä eetteriä E_2 , joka valitaan polyalkyleeniglykolin alkyyli-eettereistä ja polyalkyleeniglykolin alkyylifenyyli-eettereistä,

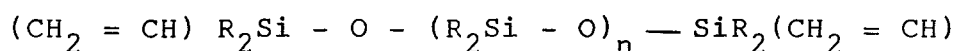
- ainakin 90% polysiloksaanien V_1 , V_2 ja H_1 orgaanisista ryhmistä on metyyli-ryhmiä ja muut orgaaniset ryhmät valitaan ryhmistä etyyli, propyyli, fenyyli ja trifluoro-3,3,3-propyyli, ja V_1 :n, V_2 :n ja V_3 :n ja H_1 :n määrät valitaan siten, että SiH-ryhmien ja SiVi-ryhmien lukumäärien suhde on välillä 0,5-5, mieluummin välillä 0,7-2,

- vesiemulsio B, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaan määrän platinaryhmän yhdistettä.

Kaikki polymeerien V_1 , V_2 , V_3 ja H_1 orgaaniset ryhmät ja muut ryhmät kuin ryhmät SiH, SiVi ovat mieluummin metyyli-ryhmiä.

Polymeerit V_1 ovat hyvin tunnettuja yhdisteitä. Kyseessä olevan keksinnön piirissä ovat nämä polymeerit mieluummin neste-mäisiä ja niiden viskositeetti on välillä 20-20 000, mieluummin välillä 50-500 mPa $\cdot$ s $_{25^{\circ}\text{C}}$:ssa.

Polymeerit V_1 voivat siis vastata kaavaa:

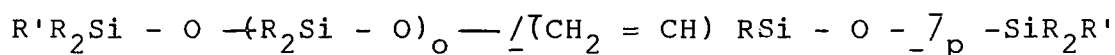


ja ryhmät R, joko identtiset tai erilaiset, merkitsevät samaa kuin edellä on ilmoitettu.

Myös kopolymeerit V_2 ovat ennestään tunnettuja. Niiden viskositeetti ei ole ratkaisevan tärkeä, vaan tämän keksinnön piirissä voidaan käyttää nestemäisiä, joiden viskositeetti on mieluummin yli 20 mPa 25°C:ssa ja voi olla jopa 30 000 000 mPa 25°C:ssa, jolloin kopolymeerit V_2 ovat kumeja viskositeetin arvoilla yli 1 000 000 mPa.

Polysiloksaani V_2 , kuten polysiloksaani V_1 , voi muodostua yhdestä ainoasta polysiloksaanityypistä tai useampien eri viskositeetin omaavien polysiloksaanityyppien seoksesta.

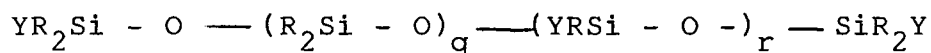
Polysiloksaanit V_2 voivat siis vastata kaavaa:



Ryhmät R, joko identtiset tai erilaiset, merkitsevät samaa kuin edellä on ilmoitettu, R' on R tai vinyyliryhmä, o ja p ovat kokonaislukuja, joiden arvo valitaan haluttujen viskositeettien mukaan.

Kopolymeerit H_1 ovat samaten ennestään tunnettuja aineita. Kyseessä olevan keksinnön piirissä pidetään parhaina erikoisesti kopolymeerejä, joiden viskositeetti on välillä 5-1 500, mieluummin välillä 20-150 mPa 25°C:ssa.

Kopolymeerit H_1 voivat siis vastata kaavaa:



Ryhmät R merkitsevät samaa kuin edellä on ilmoitettu ja toisena mahdollisuutena on, että ne esittävät vinyyliryhmää, ryhmät Y esittävät ryhmää R tai vetyatomia, q ja r ovat kokonaislukuja, joiden arvo valitaan haluttujen viskositeettien mukaan. q vaihtelee mieluummin välillä 1-100 ja r välillä 3-120.

Kopolymeerit H_1 voidaan korvata 50%:iin asti hartsimaisilla haarauneilla vetypolysiloksaaneilla, joiden viskositeetti on välillä 2-10 000 mPa 25°C:ssa ja jotka ovat muodostuneet kombinomalla ryhmiä, joiden kaavat valitaan seuraavista: $R_3SiO_{0,5}$, R_2SiO , $RSiO_{1,5}$, SiO_2 , $HR_2SiO_{0,5}$, $HRSiO$, $HSiO_{1,5}$, ja ryhmät R merkitsevät samaa kuin on ilmoitettu edellä H_1 :n yhteydessä.

Syklotrisiloksaanit V_3 ovat ennestään tunnettuja yhdisteitä, joiden valmistusmenetelmistä on tehty selkoa erikoisesti US-patenteissa 3 607 898, 3 763 212, 3 989 733 ja JP-patenttiansanomuksessa, joka on julkaistu nimellä KOKAI 74/124 067, jotka ovat lähteinä.

Voidaan kuitenkin käyttää seoksia, joissa on vinyyli-syklotrisiloksaaneja ja niiden korkeampia homologeja syklotetrasiloksaania, syklopentasiloksaania, jne. ilman että niitä erotettaisiin etukäteen sillä edellytyksellä että noudatetaan ohjetta SiVi-ryhmien minimäärästä koostumuksessa, jotka ovat peräisin vinyylitrimeeristä.

Polyvinyylialkoholi E_1 on kiinteä granulan muodossa oleva aine, jossa voi olla vielä asetaattiryhmiä, hydrolyysiprosentti on tavallisesti korkea, yli 85%. Voidaan käyttää esimerkiksi: RHODOVIOL® 25/140, RHONE-POULENC, tai ELVANOL® 50-42, DUPONT. Yleensä käytetään 1-20 osaa polyvinyylialkoholia 100 osaa kohti polymeerejä V_1 - V_3 .

Toista emulgoivaa ei-ionista ainetta E_2 käytetään mieluummin 0,1-10 osaa, mieluummin 0,15-5 osaa 100 osaa kohti kopolymeriä H_1 .

Se valitaan mieluummin polyalkyleeniglykolin alkyylieettereistä ja ennen kaikkea alkyylifenyyliettereistä. Alkyyliryhmä, suora tai haaraunut, sisältää 1-15 hiiliatomia. Kaavan CH_2CH_2O muakaisten ryhmien lukumäärällä polyoksietyleeniketjussa on hyvin voimakas vaikutus emulgoiviin ominaisuuksiin. Se on mieluummin yli 5 ja alle 30. Voidaan käyttää seosta, joka muodostuu useista emulgoivista aineista E_2 , jotka eroavat toinen toisistaan pelkäs-

tään $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -ryhmien lukumääränsä perusteella. Voidaan esimerkiksi käyttää emulgoivina aineina E_2 : CEMULSOL[®] O.N.10-20, Rhone-Poulenc, tai TERGITOL[®] NP-40, Union Carbide Corporation.

Mitä tulee B osaan, soveltuu emulgoiva aine E_1 hyvin katalysaattorin emulgoimiseen. Noin 50 paino-% polymeeriä V_1 voidaan lisätä ja emulgoida B osaan.

Katalysaattorina C voidaan käyttää platinaryhmään kuuluvan metallin yhdisteitä, erikoisesti niiden suoloja ja komplekseja, nimenomaan platina-olefiini-komplekseja, kuten on selostettu US-patenteissa 3 159 601 ja 3 159 662, platinajohdannaisten ja alkoholien, aldehydien ja eettereiden reaktiotuotteita, joita on selostettu US-patentissa 3 220 972, platina-vinyylisiloksaanikatalysaattoreita, joita on selostettu FR-patenteissa 1 313 846 ja sen lisäyksessä 88 676 ja FR-patentissa 1 480 409, komplekseja, joissa on siloksaaniligandi, joita on selostettu patenteissa US-A-3 715 334, US-A-3 775 452 ja US-A-3 814 730 ja komplekseja, joissa on orgaaninen ligandi, joita on selostettu eurooppapatenteissa EP-A-57 459, EP-A-188 978 ja EP-A-190 530 samoin kuin rodiumkatalysaattoria, jollainen on selostettu US-patenteissa 3 296 291 ja 3 928 629.

Platinaryhmän parhaina pidetyt metallit ovat platina ja rodium; myös ruteniumia voidaan käyttää, vaikka se onkin vähemmän aktiivinen, mutta myös halvempaa.

Koostumus voi mahdollisesti sisältää katalysaattoria inhiboivaa ainetta, jota lisätään sellainen määrä, että se inhiboi platinan katalysoivan vaikutuksen ympäristön lämpötilassa, ja tämä inhiboiva vaikutus lakkaa verkkouttamiskäsittelyn aikana. Sopivia inhiboivia aineita ovat esimerkiksi dialkyylidikarboksylaatit (US-patentti 4 347 346) diallyylimaleaatit (US-patentti 4 256 870) ja orgaaniset asetyleeniyhdisteet (US-patentti 3 445 420 ja eurooppapatenttihakemus EP-A-146 422).

Inhiboivan aineen määrä on tavallisesti välillä 0,01-3,0 %, mieluummin välillä 0,05-2,0 % silikonin kokonaispainosta.

A osaa varten käytetään tavallisesti vettä 20-300 osaa, mieluummin 30-150 osaa 100 osaa kohti koostumuksen polysiloksaaneja.

B osaa varten voi veden pitoisuus olla hyvin paljon suurempi ennen kaikkea siinä tapauksessa, että tässä B osassa ei ole polysiloksaaneja V_1 .

Kyseessä oleva keksintö koskee myös A ja B osien parhaana pidettyä valmistusmenetelmää.

Tämän menetelmän mukaan valmistetaan A osa valmistamalla ensimmäinen emulsio S_1 käyttämällä kolloidimyllyssä seos, joka sisältää polysiloksaanit V_1 , V_2 , V_3 , emulgoivan aineen E_1 ja vettä.

Parhaana pidetyn variantin mukaan voidaan lisätä noin 50 paino-% polymeeriä V_1 B osaan ja/tai noin 70 paino-% E_2 :a voidaan lisätä S_1 :een, mieluummin 20-60 % E_2 :a.

Valmistetaan toinen emulsio S_2 käyttämällä kolloidimyllyssä seos, jossa on polysiloksaania H_1 ja E_2 tai jäännös E_2 :sta.

Sitten sekoitetaan keskenään hyvin emulsiot S_1 ja S_2 , jotka muodostavat silloin A osan, joka on yllättävällä ja odottamattomalla tavalla stabiilia varastossa jopa konsentroidussa muodossa yhden vuoden ja siitäkin yli.

B osan valmistamista varten käytetään kolloidimyllyssä katalysaattoriyhdiste ja emulgoiva aine E_1 ja vesi ja, mieluummin noin 50 % V_1 :stä.

Erään variantin mukaan lisätään etukäteen katalyyttiyhdiste V_1 :n osaan ennen kuin lisätään vettä mainitun FR-patentin 2 338 316 selostuksen mukaan.

A osaan lisätään B osa, joka on mieluummin esiannostettu siten, että se tuo 5-100 ppm, mieluummin 10-60 ppm katalysaattoria laskettuna metallin painona koostumuksessa käytettyjen polysiloksaanien V_1 , V_2 , V_3 ja H_1 kokonaispainosta, eli kaikista koostumuksen SiVi ja SiH ryhmiä sisältävistä polysiloksaaneista.

Voidaan käyttää esimerkiksi 2-20 osaa polyvinyylialkoholia E_1 100 osaa kohti SiVi-ryhmiä sisältävää polysiloksaania ja 0,5-20 osaa emulgoivaa ainetta E_2 100 osaa kohti polysiloksaania H_1 .

Katalysoidut vesiemulsioseokset ovat stabiileja ainakin 24 h ympäristön lämpötilassa; tämän ansiosta ne voivat olla levityskoneiden säiliöissä ainakin yhden työpäivän.

Niitä voidaan levittää laitteiden avulla, joita käytetään teollisissa paperin sivellyskoneissa kuten ilmakaavinsysteemeissä, sauvakaavinsysteemeissä. Kun sively on tapahtunut taipuisien alustojen päälle, vesiemulsioseokset kovettuvat muutamassa sekunnissa verkkouttamismenetelmän aikana kiertäessään tunneliuuneissa, joita kuumennetaan noin 70-220°C:een; näissä uuneissa viipymisaika on tavallisesti 3-20 s; se on riippuvainen uunien pituudesta ja nopeudesta millä alustat kiertävät. Tähän verkkouttamismenetelmään voi kuulua lisäksi käyttäminen UV-säteilytyksessä tai elektronisuihkun alla.

On laskettava 5-15 s lämpötilassa 100-130°C hyvin kovettuneen päällystyksen saamiseen. Tähän on laskettu mukaan se osa ajasta, mikä on tarpeen veden haihtumiseen; tämä osa on usein yli puolet ajasta.

Keksinnön mukaisten koostumusten verkkouttamisaika on erikoisen lyhyt pääasiallisesti V_3 :n mukana olon ansiosta koostumuksessa.

Alustoille siveltyjen seosten määrät vaihtelevat, ne ovat riippuvaisia seosten kuivauutteiden määrästä ja halutuista vettä

hylkivistä ja kiinni liimautumattomuusominaisuuksista; on edullista, että sivellyn määrän avulla saataisiin 0,3-5,0 g kuivauut-
teita m²:ä kohti käsiteltävää pintaa.

Kuivauutteet muodostuvat koostumuksen aineosista paitsi vedestä ja/tai näiden aineosien reaktiotuotteista.

Näin valmistetuilla päällysteillä saadaan alustoille, joihin niitä on levitetty, erittäin hyvät kiinniliimautumattomuus- ja vettä hylkivät ominaisuudet, jotka ovat hyvin säilyviä. Nämä päällysteet kestävät hyvin hankausta, ja tämän vuoksi ne eivät lähde pois kulumalla kun niiden levy- (tai nauha)-alustat kulkevat sively- tai liimauskoneiden kuljetussylinterien päällä, jotka sylinterit ovat pintamateriaaliltaan enemmän tai vähemmän karkeita.

Pääasiassa V₃:n mukanaolon ansiosta nämä päällysteet ovat kovia, mutta pysyvät kuitenkin riittävän taipuisina, mikä helpottaa suuresti näiden taipuisien liimakompleksien erikoisesti pape-
reiden leikkaamista automaattikoneilla.

Keksinnön mukaisia vesiemulsioseoksia voidaan levittää kaikille taipuisille aineille tai substraateille, jotka tulevat myöhemmin olemaan kontaktissa eismerkiksi kiinni tarttuvien ja/tai kosteutta vapauttavien aineiden kanssa. Nämä substraatit voivat olla erilaisia papereita (kuten voimapaperia, jonka puhdistusaste voi olla mikä tahansa, glassiinipaperia, pergamenttipaperia), pahvia, pergamiinia, polyetyleenillä tai karboksime-
tyyliselluloosalla päällystettyjä papereita, selluloosalevyjä, muovilevyjä kuten polyetyleenä, polypropyleeniä, etyylipolytereftalaattia, metallilevyjä, synteettisiin kuituihin perustuvia kankaita, lasia tai asbestia, non-woven kuitumateriaaleja, joko selluloosakuituihin tai synteettisiin kuituihin tai näiden kuitujen seoksiin perustuvia.

Kyseessä oleva keksintö koskee siis näiden substraattien päällystämismenetelmää niiden tekemiseksi kiinniliimautumattomiksi

ja/tai vettä hylkiviksi, ja näin päällystettyjä substraatteja.

Tällä tavoin kiinniliimautumattomiksi tehtyjä materiaaleja käytetään välilevyinä, erottavina alustoina, kiinni tarttuvien aineiden kuten leipomotuotteiden ja makeisten, raakakumien, kivihiilitervan ja bitumin, vahan, kosteutta vapauttavien elintarvikkeiden kuten kalan, lihan ja juuston kuljetuksessa ja pakkauksessa käytettävinä papereina ja kalvoina.

Päällystettyjä papereita voidaan aivan erikoisesti käyttää pakastettujen elintarvikkeiden kääreaineena; elintarvikkeet eivät tartu kiinni käärepaperiinsa edes vuoden tai yli vuoden kestävässä säilytyksen aikana lämpötiloissa, jotka voivat olla jopa -70°C . Nämä pakkaukset voivat lisäksi kestää repeytymättä sellaisia käsittelyjä kuten pakastettujen elintarvikkeiden nopeata ruoaksi valmistusta (noin 300°C lämpötilassa mikroaaltouuneissa, höyrykeittämistä); näitä menetelmiä käytetään esimerkiksi suurmyymälöiden pikaravintoloissa.

Esimerkki 1 ja vertailuesimerkit 2 ja 3:

a) Sekoitetaan hyvin jäljessä olevat aineosat:

- 100 osaa yhdistettä H_1 tai H_2 , joka on määritelty seuraavassa:

*Yhdiste H_1 : dimetyylimetyyli-vetypolysiloksaani-kopolymeeri, jonka ketjun molemmat päät on suljettu trimetyylisiloksyyliryhmällä ja joka sisältää samalla sekä dimetyylisiloksyyli- että metyyllivetysiloksyyliryhmiä jakautuneena statistisesti ja vaihdellen silikoniketjulla, viskositeetti $60 \text{ mPa } 25^{\circ}\text{C}$:ssa.

*Yhdiste H_2 : metyyllivetypolysiloksaani-polymeeri, jonka ketjun molemmat päät on suljettu trimetyylisiloksyyliryhmällä silikoniketjussa, viskositeetti $50 \text{ mPa } 25^{\circ}\text{C}$:ssa.

- 8 osaa seosta, jossa on painosuhteessa 70/30 nonyyllifenolin polykondensaattia etyleenioksidin kanssa, toisessa $10 \text{ OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ryhmää ja toisessa $20 \text{ OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ryhmää, jota myy kaupallisesti yhtiö Rhone-Poulenc nimellä CEMULSOL[®] O.N. 10-20,

- 0,5 osaa etikkahapon 40-prosenttista vesiliuosta.

Seos emulgoidaan käyttämällä se kolloidimyllyssä. Sen jälkeen se laimennetaan lisäämällä 43 osaa vettä; saatu emulsio sisältää 60 % organovetypolysiloksaaniyhdistettä H_1 tai H_2 .

b) Sekoitetaan hyvin seuraavat aineosat:

- 231 osaa vettä,
- 20 osaa polyvinyylialkoholia, jonka saippuoitumisluku on 140 ja jonka viskositeetti 4-prosenttisessa vesiliuoksessa on 25 mPa 25°C:ssa, ja jota myy yhtiö Rhone-Poulenc nimellä RHODOVIOL[®] 25/140.

Tähän seokseen lisätään sitten:

- 1,5 osaa seosta, jossa on painosuhteessa 70/30 kahta nonyyli-fenolin polykondensaattia etyleenioksidin kanssa, joita on käytetty kohdassa a),
- 350 osaa statistista dimetyyli-metyylivinyylipolysiloksaani-kopolymeeriä, jossa on metyyllivinyylisiloksyyliryhmiä ketjussa, jonka päissä on vinyylidimetyylisiloksyyliryhmät, viskositeetti suunnilleen 500 mPa 25°C:ssa ja noin 3 % vinyyliryhmiä,
- 4 osaa dimetyylipolysiloksaania, jonka ketjun kumpainenkin pää on suojattu dimetyylivinyylisiloksyyliryhmällä, viskositeetti 5 mPa 25°C:ssa, jossa on noin 30 paino-% vinyyliryhmiä,
- 10 osaa tetrametyylitetravinyyli-syklotetrasiloksaania (D_4Vi).

Tähän koostumukseen lisätään 0-1 osaa trimetyylitrivinyyli-syklotrisiloksaania (D_3Vi) ja tämä kaikki emulgoidaan käyttämällä seos kolloidijauhatinlaitteessa. Jauhatustulos laimennetaan lisäämällä 292,5 osaa vettä ja lisätään siihen sekoittamalla yksinkertaisesti:

- 70 osaa kohdassa a) valmistettua emulsiota;
- 20 osaa monopropyleeniglykolia.

Näin muodostunut vesiemulsioseos on hyvin stabiilia varastoit-
taessa; erikoisesti siinä ei esiinny 6 kuukauden jälkeen lämpö-
tilaan 40°C suljettuun astiaan jätettynä merkittävää SiH-
ryhmien häviämistä.

Tähän emulsioon lisätään 100 ppm platinaa ($5 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia
platinaa per kg koostumusta) platinakompleksin muodossa, joka
on valmistettu lähtemällä klooroplatinahaposta, kuten seuraa-
vassa selostetaan.

Valmistetaan platina-trieeni-kompleksi sekoittaen:

- 1 osa H_2PtCl_6 , 6 H_2O ,
- 5 osaa isopropanolia,
- 2 osaa natriumbikarbonaattia $NaHCO_3$,
- 6 osaa β -myrseeniä.

Ensiksi liuotetaan klooriplatinahappo isopropanoliin, sitten
lisätään $NaHCO_3$ pienin erin vaahdon muodostumisen välttämiseksi,
sillä muodostuu hiilidioksidia, sitten lisätään β -myrseeni.

Seosta käsitellään refluksoiden 20 min ajan noin 80°C:ssa sekoit-
taen. Alun oranssiväri muuttuu keltaiseksi. Reaktioseos jääh-
dytetään ympäristön lämpötilassa ja poistetaan isopropanoli 20°C:
ssa 1,5 KPa vakuuissa. Epäorgaaniset epäpuhtaudet saostetaan
heksaanissa ja konsentroidaan suodattamisen jälkeen liuos 40°C:
ssa vakuuissa 0,1-1 KPa. Saadaan oranssin punaista öljyä
80 % tuotos laskettuna platinan ja initiaattorina toimineiden
aineiden kokonaispainosta. Saadaan suhde Cl/Pt = 1,0. Komplek-
sin konsentraatio laimennetaan 3 %:iin tolueenilla. Tätä liuosta
tullaan käyttämään seuraavassa.

Tätä kompleksia käytetään vesiemulsion muodossa, joka sisältää
2 % polyvinyylialkoholia, kuten on esitetty kohdassa b).

Sekoitetaan voimakkaasti ympäristön lämpötilassa seosta joita-
kin minuutteja.

Tämä katalysoitu emulsio laimennetaan sitten lisäämällä riittävä määrä vettä, jotta saadaan käsittelyliuosta, jossa on 10 % kuivauutetta.

Tätä liuosta levitetään 8 g/m^2 voimapaperin päälle, joka painaa 50 g/m^2 ja jonka pinta on satinoitu.

Levittäminen tapahtuu Mayerin tasoitussauvalla, joka on asennettu teollisuudessa käytettyyn paperin sivelykoneeseen.

Emulsiokalvo, joka peittää paperin, kuivataan ja kovetetaan samanaikaisesti kuljettamalla sitä X s ajan kuumennetussa uunitunnelissa, jonka lämpötila on paperin tasolla 110°C , jolloin saadaan verkkouttamisaika.

Tällä tavoin saadaan päällystettyä paperia, jonka toisella pinnalla on noin $0,8 \text{ g/m}^2$ ohut, täydelleen verkkoutettu päällystys.

Kohdan d) mukaan käsitellyn paperin päällystetylle pinnalle pannaan liimanauha (paineherkkä TESA[®] 4651) ja pidetään tämä paperin päällä 20 h ajan paineella 70 g/cm^2 ; tämän nauhan irrottamiseen tarvittava voima mitataan sitten dynamometrin avulla, irrotusnopeus on 30 cm/min. Irrotusvoimaksi todetaan 10 g nauhan leveydeltä 1 cm. Jos käytetään ultranopeata irrotusnopeutta 300 m/min, on irrotusvoima 40 g nauhan leveydeltä 1 cm.

Katalysoidun liuoksen stabiilisuuden arvostelemiseksi suoritetaan uusi sively samoissa olosuhteissa käyttäen 24 h vanhennettua käsittelyliuosta. Liuoksen stabiilisuus katsotaan hyväksi, jos pinnoitteen verkkouttamisaika 110°C :ssa ja saatu kiinnitarttumattomuus on suoritusarvoltaan identtinen pot-life ajan O kanssa.

Seuraavassa taulukossa osoitetaan verkkoutumisen nopeutuminen trimetyyli-*trivinyylisylotrisiloksaanin* vaikutuksesta ilman, että sillä olisi vahingollista vaikutusta liuoksen stabiilisuuteen (24 h).

Ei-katalysoidun emulsion stabiilisuutta kontrolloidaan sen jälkeen kun emulsiota on varastoitu 40°C:ssa. Verkkoutumisnopeuden ja liuoksen stabiilisuuden on säilyttävä vakioina.

Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

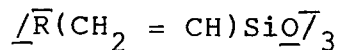
Taulukosta käy ilmi, että ainoastaan keksinnön mukaisessa esimerkissä 1 ovat samalla kertaa sekä verkkoutumisaika, katalysoidun liuoksen stabiilisuus ja ei-katalysoidun emulsion stabiilisuus hyvin tyydyttävät. Vertailuesimerkin 2 koostumuksella, jossa ei ole D_3Vi :ä, on verkkoutumisaika hyvin paljon liian pitkä, vertailuesimerkin 3 koostumuksella, joka sisältää H_2 :a ja D_3Vi :ä on ei-katalysoidun emulsion stabiilisuus epätyydyttävä.

Taulukko I

Esim.	Vetypoly- siloksaani- tyyppi	Niiden Vi- ryhmien lu- kumäärä pro- senteissa, jotka ovat peräisin D ₃ Vi:stä	% D ₃ Vi	% D ₄ Vi	Verkkouttamis- aika sekun- neissa 110°C:ssa	Katalysoidun liuoksen sta- biilisuus (tunteja)	Ei-katalysoi- dun liuoksen stabiilisuus
1	H ₁	2	1	10	15	> 24	≥ 1 vuosi
2	H ₁	0	0	10	≥ 60	> 24	≥ 1 vuosi
3	H ₂	2	1	10	15	> 24	< 4 kuu- kautta

Patenttivaatimukset

1. Organopolysiloksaanikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se on ennen käyttöä kahden vesiemulsion, A ja B muodossa, joista vesiemulsio A sisältää seuraavat aineosat:
- V_1 lähes suora diorganopolysiloksaani, jonka ketjussa kummatkin päät on suojattu vinyylidiorganosiloksyyliryhmällä,
 - V_2 statistinen vinyyliorganodiorgano-polysiloksaani-kopolymeeri, lähes suoraketjuinen ja ketjun kummatkin päät suojattu ryhmällä, joka valitaan vinyylidiorganosiloksyyli- ja triorganosiloksyyliryhmistä, joissa on ainakin kolme SiVi-ryhmää molekyyliä kohti,
 - H_1 statistinen, lähes suora diorgano-organovetypolysiloksaani-kopolymeeri, joka sisältää ainakin kolme SiH-ryhmää molekyyliä kohti ja jonka kumpikin ketjun pää on suojattu ryhmällä, joka valitaan ryhmästä triorganosiloksyyli ja diorganovetysiloksyyli,
 - V_3 vinyylisyklotrisiloksaani, jonka kaava on:



jossa R valitaan ryhmästä C_1 - C_4 alkyyli, fenyyli- ja trifluoro-3,3,3-propyyli-ryhmä, ja jota lisätään sellainen määrä, että 0,5-60 %, etupäässä 1,5-20 % SiVi-ryhmien lukumäärästä koostumuksessa tulee V_3 :sta,

- E emulgoiva aine, joka on seos, jossa on polyvinyylialkoholia E_1 ja ainakin yhtä eetteriä E_2 , joka valitaan polyalkyleeniglykolin alkyyli-eettereistä ja polyalkyleeniglykolin alkyylifenyyli-eettereistä,
- ainakin 90 % polysiloksaanien V_1 , V_2 ja H_1 orgaanisista ryhmistä on metyyli-ryhmiä ja muut orgaaniset ryhmät valitaan ryhmistä etyyli, propyyli, fenyyli ja trifluoro-3,3,3-propyyli, ja V_1 :n, V_2 :n ja V_3 :n ja H_1 :n määrät valitaan siten, että SiH-ryhmien ja SiVi-ryhmien lukumäärien suhde on välillä 0,5-5, mieluummin välillä 0,7-2,
- vesiemulsio B, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaan määrän platinaryhmän yhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kaikki polymeerien V_1 , V_2 , V_3 ja H_1 orgaaniset

ryhmät ja muut ryhmät kuin ryhmät SiH, SiVi ovat metyyliiryhmiä.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että H_1 voidaan korvata 50 %:iin asti hartsimaisilla haarautuneilla vetypolysiloksaaneilla, joiden viskositeetti on välillä 2-10 000 mPa^s 25°C:ssa ja jotka ovat muodostuneet kombinoimalla ryhmiä, joiden kaavat ovat: $R_3SiO_{0,5}$, R_2SiO , $RSiO_{1,5}$, SiO_2 , $HR_2SiO_{0,5}$, $HRSiO$, $HSiO_{1,5}$, ja ryhmät R merkitsevät samaa kuin on ilmoitettu edellä H_1 :n yhteydessä.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että suunnilleen 50 paino-% polymeristä V_1 emulgoidaan osaan B.

5. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa osa A, joka on määriteltä jossakin edellä olevassa patenttivaatimuksessa, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan ensimmäinen emulsio S_1 käyttämällä kolloidimyllyssä seos, joka sisältää polysiloksaanit V_1 , V_2 , V_3 , emulgoivan aineen E_1 ja vettä, valmistetaan toinen emulsio S_2 käyttämällä kolloidimyllyssä seos, joka sisältää polysiloksaanin H_1 ja E_2 , ja että sekoitetaan hyvin keskenään emulsiot S_1 ja S_2 .

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään noin 70 paino-% E_2 :a S_1 :een.

7. Menetelmä, jonka avulla voidaan tehdä vettä hylkiväksi ja/tai kiinnitarttumattomaksi taipuisan aineen pinta sellaisiin pintoihin, joihin ne liimautuvat normaalisti, t u n n e t t u siitä, että levitetään missä tahansa patenttivaatimuksissa 1-4 määriteltä koostumusta sellainen määrä, että m² kohti päällystettävää pintaa kohti tulee 0,3-5,0 g kuiva-uutetta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukaisen menetelmän mukaan päällystetty aine.

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

