



F100097066B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

97066

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 10 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 09D 183/04, 5/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	903089
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.06.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	19.06.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	22.12.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.06.96
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
21.06.89 DE 3920269 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Bayer Aktiengesellschaft, 5090 Leverkusen, Bayerwerk, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. de Montigny, Armand, Christian-Hess-Strasse 79, 5090 Leverkusen 1, Germany, (DE)
2. Steinbach, Hans-Horst, Weyerstrasse 4, 5235 Lindlar, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Päällystysaine tarttumista vähentävien päällysteiden valmistamiseksi
Besiktningsämne för framställning av övedrag med minskad vidhäftning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee päällystysainetta tarttumista vähentävien päällysteiden valmistamiseksi ohuille substraateille, joka päällystysaine koostuu oleellisesti (A) Si-atomiin sitoutuneita tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä sisältävästä organopolysiloksaanista, jonka viskositeetti on $50-10^7$ mPas, (B) vähintään kolme SiH-rakenneyksikköä sisältävästä organopolysiloksaanista, (C) jalometallikatalysaattorista ja (D) additioreaktiota huoneen lämpötilassa hidastavasta lisäaineesta, jolloin polymeerissä (A) trifunktionaalisten ja/tai tetrafunktionaalisten haarautumiskohtien lukumäärät T_n ja/tai Q_n , samoin kuin tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä sisältävien Si-atomien lukumäärä X_m määräytyvät tiettyjen yhtälöiden mukaan.

Uppfinningen avser ett material för häftningsreducerande beläggning av tunnskiktiga substrat, varvid materialet väsentligen består av (A) ett Si-bundet, omättade kolvätere-ter bärande organopolysiloxan med en viskositet av 50 till 10^7 mPas, (B) ett organopolysiloxan som innehåller åtminstone tre SiH-byggstenar, (C) en ädelmetallkatalysator och (D) ett additionsreaktionen vid rumstemperatur fördröjande tillsatsmedel, varvid polymeren (A) uppvisar ett antal trifunktionella och/eller tetrafunktionella förgreningsställen T_n och/eller Q_n , samt ett antal omättade kolvätere-ter bärande Si-atomer X_m , vilka fastslagits genom bestämda betingelser.

Päällystysaine tarttumista vähentävien päällysteiden valmistamiseksi

5 Tämä keksintö koskee organopolysiloksaanipohjais-
ta materiaalia tarttumista vähentävän käsittelyn tekemi-
seksi ohutkerroksisille substraateille. On tunnettua,
että paperin tai muiden substraattien pinta voidaan
päällystää organopolysiloksaaneilla tahmeiden aineiden
10 estämiseksi tarttumasta näihin pintoihin (katso esimer-
kiksi W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone,
Weinheim 1968, s. 520 - 521).

Menetelmille tahmeita aineita hylkivien polysilok-
saanipäällysteiden valmistamiseksi ja näihin menetelmiin
perustuville materiaaleille asetetaan kasvavia vaatimuk-
15 sia. Vaaditaan menetelmiä ja materiaaleja, joilla voi-
daan päällystää moitteettomasti kaikkia mahdollisia
substraatteja niiden pinnan kemiallisesta ja fysikaalises-
ta laadusta riippumatta.

Koska vaihtelualue pinnaltaan äärimmäisen sileiden
20 ja äärimmäisen karkeiden substraattien välillä on kasva-
nut voimakkaasti viime aikoina, ovat klassiset silikoni-
päällystysaineet törmänneet mahdollisuuksiensa rajoihin.
Tästä on seurauksena esimerkiksi se, että päällystysjär-
jestelmät, joilla rakenteellisen koostumuksensa ansiosta
25 saadaan moitteettomia päällysteitä päällystetyille pape-
reille, eivät toimi äärimmäisen sileiden papereiden pääl-
lystyksessä. Niissä esiintyy pinnan voimakkaamman rasi-
tuksen yhteydessä voimakasta kulumista, jota ei voida
välttää pidempien kovettumisaikojen eikä korkeampien kove-
30 tuslämpötilojen avulla. Toisaalta järjestelmät, joilla
saadaan äärimmäisen sileiden papereiden yhteydessä
moitteettomia tuloksia, eivät toimi kriittisten, päällys-
tettyjen papereiden päällystyksessä. Niinpä nykyaikais-
ten papereiden alue voidaan kattaa puolittain tyydyttä-
35 västi vain käyttämällä useita rakenteellisesti erilaisia
päällystysaineita.

Tämän keksinnön päämääränä oli siten tarjota käyttöön päällystysaine, joka soveltuu sekä äärimmäisen sileiden (mukaan luettuna muoviset) pintojen että sangen vahvasti päällystettyjen tai vastaavien pintojen päällystämiseen kulumattomasti. Tällaisen järjestelmän etuna on, että teollisen päällystystyksen yhteydessä voidaan jättää pois päällystyskoneen varastosäiliössä olevan päällystysaineen vaihtaminen paperilaadun vaihtuessa.

Tämä keksintö koskee siten päällystysainetta ohuiden substraattien, kuten paperin, muovikalvojen ja kuitumateriaalin, päällystämiseksi, joka koostuu olennaisilta osiltaan Si-atomeihin sitoutuneita tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä sisältävästä organopolysiloksaanista (A), jonka viskositeetti on $50 - 10^7$ mPas, vähintään kolme piivetyrakenneyksikköä sisältävästä organopolysiloksaanista (B), jalometallikatalysaattorista (C) ja additioreaktiota huoneen lämpötilassa hidastavasta lisäaineesta (D), ja jolle on tunnusmerkillistä, että polymeerissä (A) trifunktionaalisten ja/tai tetrafunktionaalisten haarautumiskohtien lukumäärät T_n ja/tai Q_n , samoin kuin tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä sisältävien Si-atomien lukumäärä X_m , määräytyvät yhtälöiden (a), (b) ja (c) mukaan

(a) $n + 1 \geq m \geq 2$ T-pitoisen organopolysiloksaanin ollessa kyseessä ja

(b) $(2n'+1) \geq m \geq 2$ Q-pitoisen organopolysiloksaanin ollessa kyseessä ja

(c) $\lfloor \frac{1}{2}(n+1) + (2n'+1) \rfloor - 1 \geq m \geq 2$ Q- ja T-pitoisen organopolysiloksaanin ollessa kyseessä,

joissa yhtälöissä

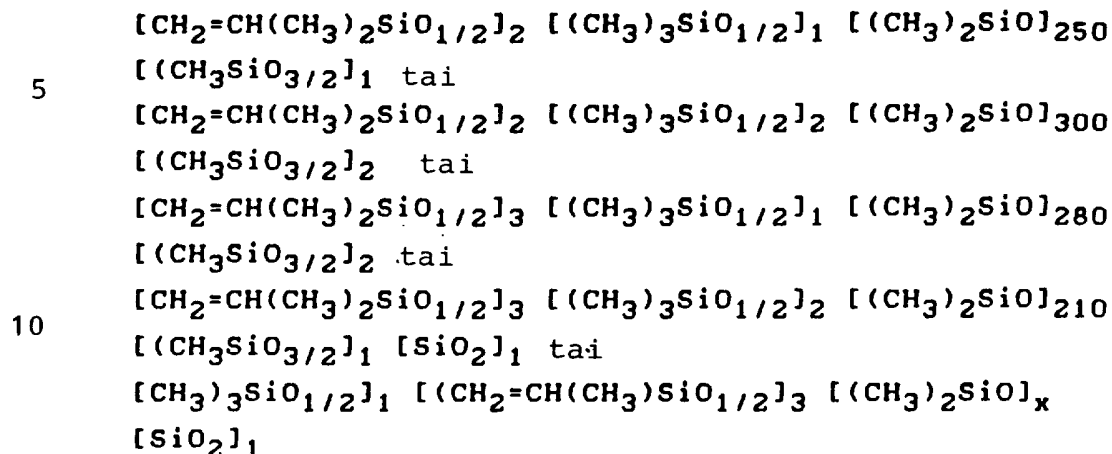
n on luku 0 - 10,

n' on luku 0 - 10 ja

summa n + n' on luku 1 - 10,

jolloin triorganosiloksiyksiköistä koostuvat pääteryhmät sisältävät vähintään yhden tyydyttymättömän hiilivetyryhmän.

Polymeerit, jotka täyttävät edellä esitetyt ehdot, koostuvat esimerkiksi seuraavista rakenneosista:



jolloin x valitaan kussakin tapauksessa siten, että käyttövalmiin, mahdollisesti orgaanisilla liuottimilla laimennetun polymeerin viskositeetti on 20 - 3000 mPas. Sama koskee tapausta, jossa edellä mainitut polymeerit dispergoidaan veteen. Ketjun päissä täytyy olla vähintään yksi tyydyttymätön hiilivetyryhmä, mutta tyydyttymättömät hiilivetyryhmät voivat olla itse ketjussa tai haarautumiskohdissa.

Koostumukseltaa edellä esitettyjä polymeerejä voidaan valmistaa ammattimiehen löydettävissä olevilla menetelmillä (katso esimerkiksi W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Weinheim 1968).

Esimerkkejä silloitusaineista, katalysaattoreista ja reaktiota hidastavista aineista esitetään kirjallisuudessa, ja ne ovat siten samoin ammattimiehen löydettävissä.

Edellä mainittujen koostumusten etuna on, että näitä materiaaleja voidaan käyttää yhtä moitteettomasti sileille papereille kuin karheille, esimerkiksi vahvasti päällystetyille papereille. Tästä seuraa, että yleiskäyttöisyyden ansiosta teollisessa silikonikäsittelyssä tarvitaan vain standardiseoksia, jotka mahdollistavat paperilaatujen niin kutsutun lentävän vaihdon.

Edellä mainittuja seoksia levitetään tavanomaisin menetelmin, esimerkiksi kastamalla, telapäällä, ruiskuttamalla, sivelemällä, valamalla jne. Kovetus tapahtuu edullisesti lämpötilassa 120 - 200 °C.

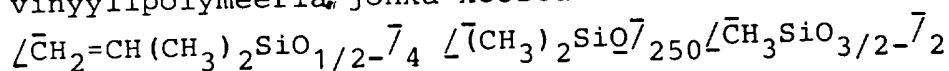
5 Kovettumisnopeus on käytännön toimintaan sopiva. Sen ylärajana on käytännössä vain tekniikan kulloistakin tasoa vastaavien koneiden käyntinopeus. Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista tarkemmin keksinnön mukaista menetelmää sitä kuitenkaan rajoittamatta.

10 Seuraavissa esimerkeissä käytetyt polymeerit sisältävät 0,25 % etinyylisykloheksanolia yli 8 tunnin säilytysajan saavuttamiseksi.

Esimerkki 1

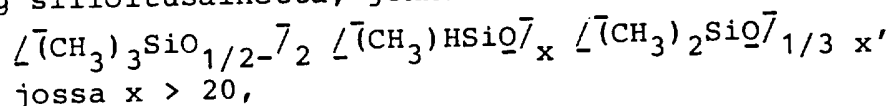
Seos, joka sisältää

15 12 g vinyylipolymeeriä, jonka koostumus on



1,6 g platinakompleksin liuosta edellä mainitussa polymeerissä, jonka liuoksen Pt-pitoisuus on 300 ppm, ja

20 0,5 g silloitusainetta, jonka kaava on

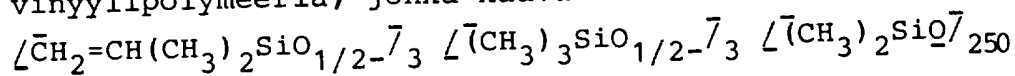


levitetään laboratorioraakelilla superkalanteroidulle, sileälle paperille (esimerkiksi AV 100, valmistaja Kemmerer). Kalvon paksuus oli 2, um. Paperi kuumennetaan uunin kaasutilassa lämpötilaan 160 °C. Silloittuminen alkaa 10 s:n kuluttua. Se on mennyt loppuun 11 s:n kuluttua. Silloittunut kalvo ei ole hankauksenkestävä, ts. siinä havaittiin sormenjälkitestissä niin kutsuttu "Rub-off"-
30 ilmiö.

Esimerkki 2

Seos, joka sisältää

12 g vinyylipolymeeriä, jonka kaava on



35 $\overline{\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}}_4$

1,6 g samaa vinyylipolymeeriä, johon on liuotettu
 300 ppm Pt:a kompleksin muodossa, ja
 0,5 g esimerkin 1 mukaista silloitusainetta, ja jonka
 viskositeetti on $800 \text{ mm}^2/\text{s}$, levitetään laboratorioraa-
 5 kelilla esimerkissä 1 tarkemmin kuvatulle sileälle, super-
 kalanteroidulle paperille siten, että muodostuu $2, \mu\text{m}$:n
 paksuinen kalvo. Tänä kalvo silloitetaan lämpötilassa
 160°C . Tämä oli tapahtunut 11 s:n kuluttua. Vahvasti
 päällystetyn paperin kohdalla, jolla tekniikantasoa vas-
 10 taava piipäällystysaine ei toiminut, kalvo kovettui
 22 s:ssa. Molemmat paperit olivat moitteettomia; niissä
 ei esiintynyt "Rub-off"-ilmiötä. Edes pidettäessä näy-
 tettä, jonka kosteuspitoisuus oli 6 %, lämpötilassa 50°C
 24 tuntia ei piikalvossa esiintynyt minkäänlaista kulu-
 15 mista.

Esimerkki 3

Seos, joka sisältää
 20 g polymeeriä, jonka kaava on

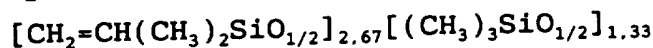
$$\frac{[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]_2}{\text{SiO}_6} \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{200}}{\text{SiO}_6} \frac{[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)]}{\text{SiO}_6}$$
 20
 1,6 g edellä mainittuun polymeeriin liuotettua platina-
 kompleksia, Pt-pitoisuus 300 ppm, ja
 0,5 g esimerkin 1 mukaista silloitusainetta,
 ja jonka viskositeetti on $1000 \text{ mm}^2/\text{s}$, raakeloidaan esi-
 25 merkkien 1 ja 2 mukaisesti ja silloitetaan lämpötilassa
 160°C . Sileällä superkalanteroidulla paperilla oleva
 kalvo silloittui 11 s:ssa lämpötilassa 160°C , eikä siinä
 esiintynyt minkäänlaista kulumista.

Karhealla, päällystetyllä kartonkipaperilla kalvo
 30 kovettui 16 s:ssa ja siinä esiintyi voimakasta kulumista,
 joka lisääntyi 24 tuntia kestäneessä säilytyksessä.

Esimerkki 4

Seos, joka sisälsi

12 g polymeeriä, jonka kaava on

5 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{250}[(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_2$

1,6 g esimerkin 2 mukaista katalysaattoria ja 0,5 g esimerkin 2 mukaista silloitusainetta,

10 raakeloitiin edellä mainittujen esimerkkien mukaiselle sileälle ja karhealle paperille ja silloitettiin lämpötilassa 160 °C. Sileällä paperilla piipitoinen kalvo oli silloittunut kulumattomaksi 15 s:ssä ja karhealla paperilla 21 s:ssä.

Esimerkki 5

Seos, joka sisälsi

15 6 g esimerkin 1 mukaista polymeeriä,

6 g esimerkin 2 mukaista polymeeriä,

1,6 g esimerkin 2 mukaista katalysaattoria ja

0,5 g esimerkin 2 mukaista silloitusainetta,

20 raakeloitiin edellä olevien esimerkkien mukaiselle sileälle ja karhealle paperille ja silloitettiin lämpötilassa 160 °C. Sileällä paperilla oleva kalvo oli silloittunut 11 s:n kuluttua ja sillä oli erinomaiset hankauksenkesto-ominaisuudet, myös sen jälkeen, kun sitä oli säilytetty 24 tuntia lämpötilassa 50 °C kostutettuna

25 6 %:lla vettä. Vahvasti päälystetyllä paperilla kovettumisaika oli 17 s. Myös tällöin syntyi hankauksenkestävä, myös kosteassa ympäristössä säilytettävissä oleva piipitoinen kalvo.

Patenttivaatimukset

1. Päällystysaine tarttumista vähentävien päällysteiden valmistamiseksi ohuille substraateille, joka aine
- 5 koostuu oleellisesti
- (A) Si-atomeihin sitoutuneita tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä sisältävästä organopolysiloksaanista, jonka viskositeetti on $50 - 10^7$ mPas,
- (B) vähintään kolme SiH-rakenneyksikköä sisältävästä organopolysiloksaanista,
- 10 (C) jalometallikatalyysaattorista ja
- (D) additioreaktiota huoneen lämpötilassa hidastavasta lisäaineesta,
- t u n n e t t u siitä, että polymeerissä (A) trifunktionaalisten ja/tai tetrafunktionaalisten haarautumiskohtien lukumäärät T_n ja/tai Q_n samoin kuin tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä sisältävien Si-atomien lukumäärä X_n määräytyvät yhtälöiden (a), (b) ja (c) mukaan
- 15 (a) $n + 1 \geq m \geq 2$,
- kun on kyse T-pitoisesta organopolysiloksaanista,
- (b) $(2n' + 1) \geq m \geq 2$, kun on kyse Q-pitoisesta organopolysiloksaanista,
- (c) $[(n + 1) + (2n' + 1)] - 1 \geq m \geq 2$, kun on kyse Q- ja T-pitoisesta organopolysiloksaanista,
- 25 joissa yhtälöissä
- n on luku 0 - 10,
- n' on luku 0 - 10 ja
- summa $n + n'$ on luku 1 - 10,
- jolloin triorganosiloksiyksiköistä koostuvat pääteryhmät
- 30 sisältävät vähintään yhden tyydyttymättömän hiilivetyryhmän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen päällystysaine, t u n n e t t u siitä, että n on luku 1 - 3.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen päällystysaine, t u n n e t t u siitä, että käytetään laimennusainetta, joka koostuu reaktioon osallistumattomasta liuottimesta ja/tai dispergointiaineesta.

Patentkrav

1. Beläggingsmaterial för framställning av häft-
ningsreducerande beläggningar på tunna substrat, vilket

5 material väsentligen består av

(A) ett organopolysiloxan som innehåller vid Si-atomer
bundna omättade kolvätegrupper och har en viskositet av
50 - 10^7 mPas,

(B) ett organopolysiloxan som innehåller åtminstone tre
10 SiH-strukturenheter,

(C) en ädelmetallkatalysator och

(D) ett additionsreaktionen vid rumstemperatur fördröjan-
de tillsatsmedel,

k ä n n e t e c k n a t därav, att i polymeren (A) ett
15 antal trifunktionella och/eller tetrafunktionella förgre-
ningsställena T_n och/eller Q_n samt ett antal omättade kol-
vätegrupper innehållande Si-atomer X_n fastställas genom
ekvationer (a), (b) och (c)

(a) $n + 1 \geq m \geq 2$,

20 när det är fråga om ett T-haltigt organopolysiloxan,

(b) $(2n' + 1) \geq m \geq 2$,

när det är fråga om ett Q-haltigt organopolysiloxan,

(c) $[(n + 1) + (2n' + 1)] - 1 \geq m \geq 2$,

25 när det är fråga om ett Q- och T-haltigt organopolysilo-
xan,

i vilka ekvationer

n är ett tal 0 - 10,

n' är ett tal 0 - 10 och

summan $n + n'$ är ett tal 1 - 10,

30 varvid de av triorganosiloxanenheter bestående ändgrup-
perna innehåller åtminstone en omättad kolvätegrupp.

2. Beläggingsmaterial enligt patentkrav 1,

k ä n n e t e c k n a t därav, att n är ett tal 1 - 3.

3. Beläggingsmaterial enligt patentkrav 1 eller

35 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett
spädningsmedel som består av ett reaktionsinert lösnings-
medel och/eller dispergeringsmedel.