

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 833113 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **833113**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.09.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.09.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.03.1984**

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

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

10.09.1982 US 416,576

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • General Electric Company, One River Road, Schenectady, NY 12345, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Eckberg, Richard Paul, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Dallavia, Jr., Anthony James, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Liuottimettomat silikonikontrolloidut irrokeyhdistelmät.

Silikon-kontrollerade vidhäftningshindrande sammansättningar, vilka inte innehåller lösningslösningsmedel.

Liuottimettomat silikoni-kontrolloidut irrokeyhdistelmät

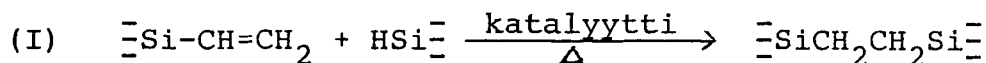
Tämä keksintö koskee polysiloksaanisia irrokepäällysteseoksia. Tarkemmin se koskee polysiloksaaniyhdistelmiä, joilla on alhainen viskositeetti ja joissa on suuria määriä MQ-silikonihartseja ilman liuottimen tarvetta ja jotka ovat erityisen hyvin sopivia käyttötarkoituksiin, joissa tarvitaan kontrolloitua irtoamista.

Silikoniyhdistelmiä on käytetty kauan irrokepäällysteina, jotka ovat hyödyllisiä monissa käyttötarkoituksissa, joissa on välttämätöntä saada aikaan pinta tai materiaali, joka on suhteellisen tarttumaton muihin aineisiin, jotka normaalisti tarttuisivat kiinni. Silikoni-irrokeyhdistelmät ovat laajalti käytettyjä päällysteina, jotka vapauttavat paineherkkiä liimoja listoihin, koristelaminaatteihin, siirtonauhoihin jne. Silikoni-irrokepäällysteet paperilla, polyetyleenillä, Mylarilla ja muilla senkaltaisilla alustoilla antavat myös tarttumattomia pintoja elintarvikkeiden käsittelyyn ja teollisiin pakkauksiin.

Aiemmin irrokepäällysteiksi kehitetyt silikoniyhdistelmät ovat olleet liuoksia orgaanisissa liuottimissa, veteen dispergoituja emulsioita ja liuottimettomia ("100 % kiinteitä") silikoninesteitä. Liuottimettomat silikonit ovat enenevässä määrin edullisia irrotuskäytössä, koska liuotin- ja vesisysteemejä käytettäessä tarvitaan energettisesti tehottomia haihdutusvaiheita, liuottimen talteenottoa ja kallista saastutuksenestolaitteistoa.

Liuottimettomat silikoni-irrokeyhdistelmät, kuten Eckberg on esittänyt US-patenttijulkaisussa 4,256,870 (yhdistetty tähän referenssinä), ovat tyypillisesti kaksiosaisia systeemeitä: toinen osa on vinyyliä sisältävän lineaarisen diorganopolysiloksaanin, jalometallikatalyytin ja inhibiittorin seos. Toinen osa on -SiH -pitoinen poikittaissidoksen muodostaja, kuten polymetyyliyetyysiloksaanineste. Näm osat voidaan yhdistää päällystekylvyssä, levittää alustalle ja vulkanoida kiinni tarttuvaksi pääll-

lysteeksi termisesti kiihdytetyllä additiovulkanointireaktiolla, jota kuvataan seuraavasti:



5

Vulkanoiduissa irrokepäällysteissä, joissa on 100 % kiinteitä silikonyhdistelmiä, on poikkeuksellisen alhainen tai "premium" irtoaminen, so. hyvin pientä voimaa tarvitaan erottamaan useimmat liimat silikonilla käsitellyltä pinnalta. Useimmissa kaupallisissa käyttötarkoituksissa vaaditaan kuitenkin korkeampi (tai "tiukempi") irtoaminen yleisiltä paineherkiltä liimoilta, ja näin ollen lisäaineita, joita kutsutaan nimellä "irtoamisen kontrolloinnin lisäaineet" tai "CRA" lisätään yhdistelmiin, joiden irrotus on alhaista, irtoamisen nostamiseksi.

Haaroittuneita silikonihartseja, kuten vinyyli-MQ-silikonihartseja, käytetään tyypillisesti vapautumista nostavina aineina CRA:ssa. Tavanomaiset CRA-muodot, kuten ne joita ovat kuvanneet Sandford, Jr., US-patenttijulkaisu 4,123,664 ja Keil, US-patenttijulkaisu 3,527,659 (kumpikin tuotu tähän referenssinä), sisältävät enintään 40 - 45 % painosta vinyyli-MQ-hartsia (kuvattu yksityiskohtaisemmin infrassa), joka on liuotettu diorganopolysiloksaaniin, jossa on vinyyli funktionaalisenä ryhmänä, sekä katalyytin ja inhibiittorin.

Liuottimettomilla CRA:lla, vaikkakin niitä käytetään nykyisin laajalti, on suuria haittoja suurten kustannuksiensa ja prosessoinnin rajoituksiensa takia. Vinyyli-MQ-hartseja ei voida tuoda vinyylifunktionaalisiin polysiloksaaninesteisiin enempää kuin n. 40 - 45 paino-% ylittämättä työstettävää käyttöviskositeettia: sellaisissa määrissä saatavilla yhdistelmillä viskositeetit ovat yli 5000 cp, 10-kertainen sellaiseen viskositeettiin verrattuna, joka on edullinen syväpainorotaatiokäytössä papereille tai filmeille. Katso esimerkiksi Möller, US-patenttijulkaisu 4,216,252 (tuotu tähän referenssinä). Sen

seurauksena CRA:n MQ-hartsipitoisuus on pidetty alhaisena, mutta sitten suuria määriä näitä kalliita aineita lisätään liuoksiin, joiden irrotus on alhaista, jotta saataisiin aikaan korkeampaa irtoamista. Tämä välttämättömyys käyttää suuria määriä kalliita lisäaineita tavanomaisissa liuottimettomissa kontrolloidusti vapauttavissa yhdistelmissä tekee niiden käytön usein liian kalliiksi, huolimatta näin vältettävistä energiakustannuksista ja saastumisenestokustannuksista.

10 Nyt on havaittu, että tehokkaita, halpoja liuottimettomia CRA:ita, joilla on alhaiset viskositeetit, formuloidaan dispergoimalla MQ tai vinyyli-MQ-silikonihartseja korkeassa lämpötilassa kiehuviin, tyydyttymättömiin rekatiivisiin liuottimiin. Olefiiniset aineet ovat halvempia kuin polysiloksaaninesteet, ja niiden alhaiset viskositeetit sallivat suurempien MQ-hartsimäärien dispergoitumisen.

20 Tämän keksinnön tarkoituksena on esittää lisäaineita kontrolloituun irtoamiseen, jotka lisäaineet voivat sisältää yli n. 40 paino-% MQ-silikonihartsia, jolloin voidaan ylläpitää alhainen käyttöviskositeetti.

25 Keksinnön tarkoituksena on edelleen esittää liuottimeton silikoni-irrokepäällysteseos, jolla saadaan keskimääräinen vapautuminen (vastakohtana helpolle irtoamiselle).

Keksinnön tarkoituksena on edelleen esittää lisäaineita kontrolloituun irtoamiseen ja liuottimettomia kontrolloidusti irrottavia yhdistelmiä, jotka sopivat erityisen hyvin paperille käytettäväksi.

30 Nämä ja muut tarkoitukset saavutetaan tässä kontrolloidun vapauttamiseen lisäaineella, joka sisältää $R_3SiO_{1/2}$ ja $SiO_{4/2}$ yksikköjen kopolymeeriä, jossa R voi olla sama tai erilainen yhdenarvoinen hiilivetyradikaali, jossa on enintään 2 hiiliatomia, dispergoituna tyydyttömään orgaaniseen reaktiiviseen laimennusaineeseen.

Tässä tutkitaan myös liuottimetonta, silikonista, kontrolloidusti irrottavaa yhdistelmää, joka sisältää:

- (1) diorganopolysiloksaaniperustaisen polymeerin, jossa on 20 paino-% alkenyyli- tai silanoli-funktionaalisia ryhmiä ja jonka viskositeetti on n. 50 - 100 000 cp 25°C lämpötilassa;
- (2) $R_3SiO_{1/2}$ ja $SiO_{4/2}$ yksiköiden kopolymeerin, jossa R on sama tai erilainen yhdenarvoinen hiilivetyradikaali, jossa on enintään 2 hiiliatomia, dispergoituna tyydyttymättömään orgaaniseen laimennusaineeseen;
- (3) polymetyyllivetyxiloksaaninesteen poikittaissidoksia muodostavaa ainetta, jossa on n. 100 paino-% SiH-ryhmiä ja jonka viskositeetti on n. 25 - 1000 cp 25°C lämpötilassa;
- (4) tehokkaan määrän jalometallikatalyyttiä additiovulkanointi-hydrosilaatioreaktion nopeuttamiseksi peruspolymeerin, mainitun kopolymeerin ja mainitun poikittaissidoksia aiheuttavan aineen välillä; ja
- (5) dialkyylikarboksyyliesteriä, jossa on tyydyttämätön hiili-hiilisidos, tehokas määrä jalometalli-katalysoidun hydrosilaatioreaktion passivoimiseksi lämpötiloissa, jotka ovat mainitun silikonin kontrolloidusti irrottavan yhdistelmän vulkanointilämpötilan alapuolella.

Muihin tämän keksinnön ominaispiirteisiin kuuluvat liuottimettomat silanoli-funktionaaliset irrokeyhdistelmät, jotka on stabilisoitu ennenaikaista funktionaalisten silanoliryhmien kondensaatiota vastaan (läsnä n. 2 - 5 paino-% MQ-hartseissa), SiH-pitoisen poikittaissidoksen muodostajan läsnäollessa, neutraloimalla silanolikomponentit niiden valmistuksessa tris(2-kloorietyyli)fosfiitilla mieluummin kuin fosforihapolla. Sellaisilla yhdistelmillä on pitempi varastoini-ikä syistä, joita esitetään yksityiskohtaisemmin myöhemmin. Toinen tämän keksinnön aspekti koskee silanoli-funktionaalisia diorganopolysiloksaaneja, joita valmistetaan syklisten polysiloksaanimonomerien ja veden KOH-katalysoidulla tasapainotuksella, jol-

lolin katalysaattori neutraloidaan tuomalla mukaan tris-
(2-kloorietyyli)fosfiittia, jotta ei muodostuisi neutra-
lointisuoloja, jotka katalysoisivat kondensaatiovulkanoi-
tumisen (katso reaktiota II ja pohdintaa, infra). Tarkas-
5 teltavana on myös menetelmä silanoli-funktionaalisten
polysiloksaanien valmistamiseksi, josta puuttuvat laten-
tit kondensaatiokatalyytit.

Muihin tämän keksinnön ominaisuuksiin kuuluvat
kontrolloidun irrottamisen lisäaineet ja irrokeyhdistelmät,
10 jotka sisältävät lisäksi vinyyli-funktionaalisia silikoni-
kumeja. Näillä CRA:illa ja yhdistelmillä havaittiin olevan
stabiilimpi irrottaminen vanhentueessaan kuin tunnetuilla
kontrolloiduilla irrokemuodoilla.

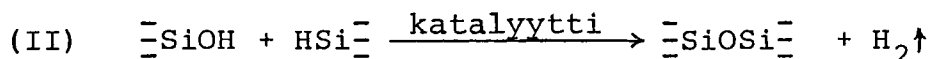
Tämän keksinnön mukaisia kontrolloidun irrottamisen
15 lisäaineita valmistetaan dispergoimalla silikoni-MQ-hart-
seja tai vinyyli-funktionaalisia silikoni-MQ-hartseja tyy-
dyttymättömissä orgaanisissa monomeereissä, joilla on kor-
kea kiehumispiste. Nämä CRA:t voidaan lisätä suoraan hel-
posti irrottavaan yhdistelmään nostamaan sen irrottamista.
20 Mukavuuden vuoksi voidaan lisätä verrannollisia määriä
hydrosilaation jalometallikatalyyttiä CRA:iin, niin että
sitä suraava suora lisäys irrottavaan yhdistelmään ei lai-
menna katalyyttiä tehottomalle tasolle.

Tässä keksinnössä käytettävät silikonihartsit ovat
25 polysiloksaaneja, joilla on primaarisesti monofunktionaa-
lisia (M) yksiköitä tai tetrafunktionaalisia (Q) yksiköi-
tä. Yleinen pohdinta näistä hartseista on kirjan Noll,
"Chemistry and Technology of Silicons", 2. painos 1968,
luvuissa 1 ja 6.

30 MQ-hartsit muodostuvat M-yksiköistä, joiden kaava
on $R_3SiO_{1/2}$ ja yksiköistä, joiden kaava on $SiO_{4/2}$, ja
M:n suhde Q:hun on karkeasti 0,5 - 1,0 ja edullisesti
0,65. R-ryhmät voivat olla riippumattomasti samoja tai
erilaisia yhdenarvoisia hiilivetyradikaaleja, joissa on
35 enintään 2 hiiliatomia. sellaisia radikaaleja ovat esimer-
kiksi metyyli, etyyli, vinyyli tai etynylyli. Metyyli ja

vinyyli ovat edullisia.

Kondensoitumattomat MQ-hartsit sisältävät tavallisesti 2 - 5 paino-% silanolia, mikä tarkoittaa, että kontakti jalometallikatalyyttien kanssa, joka kontakti edistää yllämainittua hydrosilaatioreaktiota (I), edistää myös silanolin kondensaatiota SiH-pitoisten yhdisteiden läsnäollessa, seuraavasti:



10

Silanolia sisältävät MQ-hartsit läpikäyvät sen takia kondensatiovulkanoinnin ja ovat sopivia käytettäviksi silanoli-funktionaalisten tai vinyyli-funktionaalisten siliikonisten irrokeyhdistelmien kanssa.

15

Silanoli-funktionaaliset polysiloksaanit, jotka vulkanoituvat SiH-pitoisten poikittaissidoksen muodostajien ja kondensaatiokatalyytin läsnäollessa irrokepäällysteiksi, valmistetaan edullisesti emäs-katalysoidulla syklisten polysiloksaanimonomeerien, kuten oktametyyli-syklotetrasiloksaanin, tasapainotusreaktiolla. Emäs, esim. KOH, neutraloidaan tavallisesti fosforihapolla tai silyylifosfaatilla, jolloin voidaan poistaa kevyen päänsilanolituotteet; mutta tällainen neutralointi synnyttää happosuoloja (so.happamia fosfaatteja), jotka katalysoivat SiOH-ryhmien kondensaatiota SiH-ryhmien kanssa, jotka ovat peräisin SiH-funktionaalisista polysiloksaaninesteistä, joita on silanoli-irrokeseoksissa. Happosuolojen läsnäollessa liuottimettomat silanolia ja SiH sisältävät nesteet (ja silanoli-MQ-hartsit) muodostavat sentähden nopeasti poikittaissidoksia, jolloin muodostuu geeliä ja vetyä vapautuu, kuten reaktiossa (II) yllä.

30

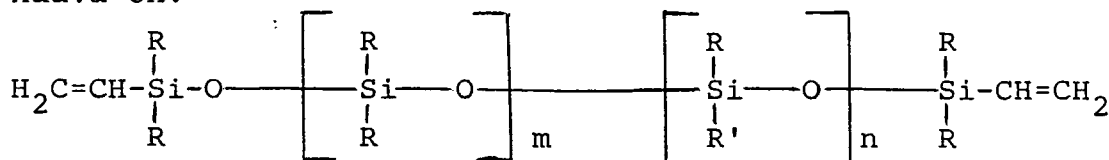
Tuottamalla silanolinesteitä happokatalysoiduilla menetelmillä vältetään happosuolojen muodostuminen, mutta on osoittautunut vaikeaksi sovittaa sitä suurimittakaavaisiin operaatioihin.

35

On kuitenkin havaittu, että haihtumattomat silanoli-
 nesteet, joiden viskositeetti on alhaisesta keskimääräi-
 seen, ovat stabiileja SiH-pitoisten poikittaissidoksen
 muodostajien läsnäollessa, jos ne neutraloidaan tris(2-
 5 kloorietyyli)fosfiitilla enemmän kuin fosforihapolla.
 Näin ollen tämän keksinnön mukaisilla kontrolloidusti ir-
 rottavilla yhdistelmillä, jotka perustuvat silanoli-funk-
 tionaalisiin diorganopolysiloksaaninesteisiin, saavutetaan
 suurempi varastointipysyvyys, kun neutraloidaan emäksinen
 10 hydrolyysikatalyytti tris(2-kloorietyyli)fosfiitilla.

Tässä käytettävät reaktiiviset laimentimet, joilla
 dispergoidaan MQ-hartsit, ovat mitä tahansa tyydyttämätön-
 tä hiilivetynestettä, jolla on korkea kiehumispiste ja
 johon liukenee suuria määriä, esimerkiksi yli 40 paino-%,
 15 kyseistä MQ-hartsia ilman että dispersion viskositeetti
 kasvaa yli hyödyllisten käyttöviskositeettien (esim. yli
 5000 cp). Sellaisiin tyydyttymättömiin orgaanisiin mono-
 meereihin kuuluu esimerkiksi dibutyylimaleaatti, dekyyli-
 vinyylieetteri, dodekyylivinyylieetteri, kamfeeni, meta-
 20 bis-isopropenyylibentseeni ja α -olefiinit yleisesti. Täl-
 laisten yhdisteiden seokset ja tyydyttymättömien orgaanis-
 ten monomeerien seokset polysiloksaaninesteiden kanssa o-
 vat myös mahdollisia. Edullisia yhdisteitä ovat alfa-ole-
 fiinit, joilla on korkea kiehumispiste.

25 Keksinnön mukaisissa liuottimettomissa irrokeyhdis-
 telmissä diorganopolysiloksaaniperustainen polymeeri voi
 olla (kuten aiemmin on esitetty) joko silanoli- tai alke-
 nyylifunktionaalinen. Edullisesti polymeeri on polysilok-
 saani, jonka pääteryhminä on vinyyliryhmä ja jonka yleinen
 30 kaava on:



35 jossa R on yhdenarvoinen hiilivetyradikaali, joka on tyy-
 dyttynyt, kuten esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, bu-

tyyli ja niin edelleen, mutta fenyyli ei tavallisesti kuulu joukkoon irrokepaperikäytössä. R' on hiilivetyradikaali, jolla on tyydyttymätön alkenyylliryhmä. Tyypillisesti R' edustaa vinyyliryhmiä, mutta voi myös edustaa alkyyli- tai sykloalkenyylliryhmiä, jotka ovat tyydyttymättömiä. m ja n ovat positiivisia kokonaislukuja siten, että polymeerissä on enintään n. 20 % R'-ryhmiä.

Tällaisten polysiloksaanien viskositeetti on n. 50 - 100 000 cp 25°C lämpötilassa. R' on edullisesti vinyyli, ja kun R on vinyyli, polymeerin viskositeetti on edullisesti 300 - 550 centipoisia 25°C:ssa.

Silikonialaa tuntevat käyttävät usein metyyllivety- nestettä poikittaissidoksen muodostajana additiovulkanoiduissa silikonisysteemeissä. Edullisen hyödyllistä poikittaissidoksen muodostajana tässä keksinnössä on polymetyyllivetyxiloksaanineste, jolla on trimetyyli-pääteryhmä, ja jossa on n. 10 - n. 100 % SiH-ryhmiä ja jonka viskositeetti on välillä n. 25 - n. 1000 cp 25°C lämpötilassa.

Vulkanointireaktio, joka tapahtuu vinyyli-funktionaalisen polysiloksaanin ja poikittaissidoksen muodostajana olevan polymetyyllivetyxiloksaaninesteen välillä on additiovulkanointireaktio, joka tunnetaan myös hydrosilaation nimellä. Tämän keksinnön mukainen yhdistelmä voidaan vulkanoida termisesti platinalla katalysoidulla poikittaissidoksen muodostusreaktiolla joka tapahtuu polydialkyyli-alkyylivinyylisiloksaanikopolymeerin, jonka pääteryhminä ovat dialkyylivinyyliryhmät, vinyyliryhmien, ja polymetyyllivetyynesteen, jonka pääteryhminä on trimetyylliryhmät, välillä.

Hyödyllinen katalyytti hydrosilaatio-vulkanointireaktion nopeuttamiseksi on Laloreaux-katalyytti, jota kuvataan US-patenttijulkaisussa 3,220,972, julkaistu 30.11. 1965, ja siirretty samalle hakijalle kuin esillä oleva keksintö. Muita platinametallikatalyyttejä voidaan myös käyttää tässä keksinnössä, ja niiden valinta riippuu sellaisista tekijöistä kuin vaadittu reaktionopeus, hinta,

hyödyllinen varastointi-ikä, hyödyllinen säiliöikä ja lämpötila, jossa vulkanointireaktio tapahtuu. Sellaisiin platinametallikatalyytteihin kuuluvat katalyytit, joissa käytetään jalometalleja rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium ja platina, ja näiden metallien komplekseja. Yllä kuvattuihin päällysteseoksiin käytettävän katalyytin määrä on välillä n. 10 - n. 500 ppm, riippuen reaktionopeudesta ja kustannuksista. Edullisesti katalyytin määrä on n. 10 - 100 ppm jalometallia.

Tämä kontrolloidusti irrottava yhdistelmä, joka käsittää diorganopolysiloksaani-perustaisen polymeerin, MQ-hartsin dispergoituna reaktiiviseen laimentimeen, SiH-pitoisen poikittaissidoksen muodostajanesteen, ja hydrosilaation jalometallikatalyytin, vulkanoi termisesti alustalla ja antaa sileän, tarttumattoman pinnan. On kuitenkin välttämätöntä ottaa mukaan inhibiittori irrokeyhdistelmään ennen aikaisen vulkanoitumisen ja geelin muodostumisen estämiseksi. Sopivia yhdisteitä hydrosilaatio-vulkanointireaktion hidastamiseksi ympäröivässä lämpötilassa tunnetaan alalla hyvin, mutta parhaita tuloksia on saavutettu diallyyli-karboksyylistereillä, jotka on esitetty kokonaan US-patenttijulkaisussa 4,256,870 (Eckeberg), joka on otettu tähän referenssinä. Edullisia inhibiittoreita ovat diallyylimaleaatti, dimetyylimaleaatti ja butyyliallyylimaleaatti.

Toinen tämän keksinnön piirre johtuu havainnosta, että hyvin tehokkaita kontrolloidun irrottamisen lisäaineita liuottimettomiin silikonirrokeyhdistelmiin saadaan, kun pieniä määriä vinyyliä sisältäviä polysiloksaanikumeja lisätään CRA tai CRA-modifioituun irrokeyhdistelmiin. Kumit ovat vulkanisoituvia dimetyylivinyyli-päätteistä lineaarisia diorganopolysiloksaaneja, joiden vinyylipitoisuus on 0,05 - 5,0 mooliprosenttia ja molekyylipaino välillä 200 000 - 800 000. Edullisia kumeja ovat dimetyylivinyyli-päätteiset lineaariset polydimetyylimetyylivinyylisiloksaani-kopolymeerikumit, joiden vinyylipitoisuus on n. 0,2 mooliprosenttia ja molekyylipaino n. 250 000.

Yhdistelmät, jotka sisältävät vinyylikumeja, vulkanoituvat yhtä nopeasti kuin helposti irrottavat yhdistelmät, ja niillä on verrattavissa oleva irrotus-stabiilisuus ajan suhteen (stabiili irrotusajan suhteen). Tämä yhdistettynä edullisiin kustannuksiin, raaka-aineen saatavuuteen ja yhteensopivuuteen tavanomaisten liuottimettomien systeemien kanssa tekee tämän keksinnön mukaisista vinyylikumia sisältävistä CRA:ista tehokkaita ja miellyttäviä lisäaineita kontrolloituun irrotuskäyttöön.

Jotta alaa tuntevat voisivat paremmin tutustua keksintöön, seuraavat esimerkit annetaan kuvaamaan, mutta ei rajoittamaan keksintöä.

ESIMERKKI 1

Tämän keksinnön mukaisten kontrolloidun irrotuksen lisäaineiden tehokkuuden testaamiseksi valmistettiin seuraavat liuottimettomat CRA:t käyttäen joko kondensoitumattomaa MQ-hartsia (60 % liuos tolueenissa) tai vinyyli-MQ-hartsia (60 % liuos ksyleenissä). Kaikissa tapauksissa MQ-hartsia sekoitettiin tyydyttymättömän, haihtumattoman orgaanisen, reaktiivisen laimennusaineen kanssa, aromaattinen liuotin poistettiin vakuumissa alle 80°C lämpötilassa olefiinikomponentin häviön estämiseksi, ja sopivaa platinakatalyyttiä lisättiin siten, että platinaa oli n. 100 miljoonasosaa.

CRA	Olefiinin laimennin	Hartsia	Paino-% hartsia	Viskositeetti (%)
1	dibutyylimaleaatti	tiivistymätön MQ	50	170
2	dekyylivinyylietteri	"	50	27
3	dibutyylimaleaatti	"	60	765
4	dodekyylivinyylietteri	"	60	110
C(i)	vinyyliin päättyvä dimetyylineste*	"	50	420,000
C(ii)	vinyyliin päättyvä dimetyylineste*	"	37½	1,850
5	64 % kamfiinia, 36 % vinyyliin päättyvää dimetyylinestettä	"	60	280
6	64 % C ₍₁₆₋₁₈₎ alfa-olefiinia, 36 % vinyyliin päättyvää dimetyylinestettä*	"	60	750

7	64 % C ₍₁₋₁₈₎ alfa-olefiinia, tiivistymätön MQ	60	800
	36 % vinyyliin päättyvää dimetyylinestettä*		
8	meta-bis-isopropaneli-bentseeni	"	- 220
5	9	alfa-olefiini + vinyylikumi	" - 450

* 200 sentipoisen dimetyylivinyyli-päätteinen lineaarinen polydimetyylisiloksaanineste

10 ** 105 osaa C₁₆₋₁₈) alfa-olefiiniseosta (Ethyl Corporation) ja 15 osaa dimetyylivinyyli-päätteistä lineaarista polydimetyylimetyylisiloksaani-kopolymeerikumia (0,2 mol-% vinyyliä, keskimääräinen molekyylipaino 250 000; General Electric Co.)

15 CRA:iden tehokkuuden määrittämiseksi vulkanoinnissa tehtiin seuraavat päällystekylvyt:

Kylpy	Peruspolymeeri* (paino-osia)	CRA, (paino-osia)	Poikittaissidoksen muodostaja** (paino-osia)
1	7,5	1, 2,5	0,5
2	7,5	2, 2,5	0,5
20	3	3, 2,5	0,5
4	7,5	4, 2,5	0,5
5	8	9, 2	0,5
6	8	8, 2	0,5
C(iii)	10	--	0,5
25	C(iv)	10	-- 0,4

30 * peruspolymeeri on vinyylipäätteinen dimetyylipolysiloksaanineste ja vinyylikumi-vulkanoinnin nopeuttaja, joka on valmistettu rinnakkaisen US-patenttihakemuksen n:o 267,092 mukaan, jätetty 22.05.1981 (tässä referenssinä), platinakatalyytti (n. 150 ppm Pt) ja dimetyylimaleaatti

** poikittaissidoksen muodostaja: alhaisen viskositeetin polylineaarinen polymetyylivetysiloksaanineste, jonka ketjunpäättäjänä on metyyliiryhmä

35 Nämä päällystekylvyt levitettiin n. 1815 g superkalanteroiduille voimapaperialustoille, jotka pantiin 120°C

uuniin, jossa oli ilmapuhallus, kunnes päällysteseokset vulkanoituivat naarmuuntumattomaksi ja hikoilemattomaksi abheesiopinnaksi. Lyhin vulkanointiaika määritettiin:

	<u>Kylpy</u>	<u>Vulkanointiaika (sek.)</u>
5	1	10
	2	10
	3	20
	4	30
	5	30
10	6	35
	C(iii)	10
	C(iv)	30

Voidaan nähdä, että MQ-hartsia hidastaa vulkanointia, mutta ei estä vulkanointia tässä systeemissä.

15 Jotta voitiin määritellä CRA-seoksien teho irrottamisen suhteen, oli välttämätöntä suorittaa päällystys liuotimesta. Seuraavat liuokset valmistettiin:

	<u>Kylpy</u>	<u>Heksaani (paino-osia)</u>	<u>Peruspolymeeri (paino-osia)</u>	<u>CRA (paino-osia)</u>	<u>Poikittaissidoksen muodostaja (paino-osia)</u>
20	a	80,0	20,0	(ei CRA)	1
	b	80,0	15,0	tavanomainen CRA*	1
	c	80,0	15,0	5, 5	1
	d	80,0	15,0	6, 5	1
25	e	80,0	15,0	7, 5	1
	f	80,0	15,0	1, 5	1
	g	80,0	15,0	2, 5	1
	h	80,0	15,0	3, 5	1
30	i	80,0	15,0	4, 5	1
	j	80,0	16,0	9, 4	1
	k	80,0	16,0	8, 4	1
	l	80,0	16,0	tavanomainen CRA, 4	1

35 * 3 osaa vinyyli-MQ-hartsia liuotettuna alhaisen viskositeetin vinyylifunktionaaliseen dimetyylipolysiloksaaniin

** vinyyliin päättyvä dimetyylipolysiloksaani ja vinyyli-kumi-vulkanoinnin kiihdyttävä, platinakatalyytti ja dimetyylimaleaatti-inhibiittori (luokka SS-4310; General Electric Co.)

5 Kukin kylpy levitettiin n. 1815 g voimapaperille lankasauvalla n. 3, ja pantiin sitten 120°C lämpötilaan uuniin, jossa oli ilmapuhallus, 30 sekunnin ajaksi, jotta saatiin vulkanointi menemään loppuun.

10 Vulkanoitu silikonilla päällystetty paperi laminoitiin 0,13 mm paineherkällä liimalla, Coated Products 4950 SBR, jota kuivattiin 10 minuuttia ympäröivässä lämpötilassa, sitten 6 minuuttia 60°C lämpötilassa. Toinen arkki voimapaperia pantiin liimakerroksen päälle, ja saaduista laminaateista valmistettiin 2" x 9" nauhoja. Scott-koelaitetta
15 käytettiin rekisteröimään voimaa (grammoissa) joka vaadittiin silikonilaminan erottamiseksi liimalaminasta, kun laminoitu vedettiin erilleen 180° kulmassa n. 120 m/min. Irrottaminen rekisteröitiin myös kahden viikon ikäisistä nauhoista huoneen lämpötilassa.

20 Havaittu kvantitatiivinen irtoaminen on taulukoitu tähän:

	Kylpy	Irrotus, grammoina		Differentiaalinen irtoaminen iän mukana (grammoina) *
		Aluksi	Vanhana	
	A	20-40	20-30	0
25	B	50-70	65-95	55
	C	80-110	100-150	100
	D	90-120	110-160	110
	E	80-100	80-120	75
	F	70-100	160-210	160
30	G	100-130	190-250	195
	H	65-85	150-180	140
	I	65-95	175-225	175
	J	60-80	80-85	85-105
	K	55-75	70-95	57,4
35	L	40-60	60-70	40

* differentiaalinen irtoaminen iän mukana = (keskimääräinen irtoaminen - muuttumattoman irrokeseoksen irtoaminen (kylpy A)).

ESIMERKKI 2

Silanoli-funktionaalisten aineiden KOH-katalysoidun valmistuksen neutraloinnin esittämiseksi valmistettiin seuraavat näytteet:

5 Näyte A

3500 paino-osaa syklistä dimetyylitetrameeriä ja 0,20 paino-osaa hienoksi jauhettua KOH pantiin 5 litran pulloon ja lämmitettiin 150 - 155°C lämpötilaan 90 minuuttia. Sitten neste alkoi nopeasti kasvattaa viskositeettiä, ja 10 paino-osaa vettä lisättiin. Tasapainotusta jatkettiin vielä 3 tuntia 150 - 155°C lämpötilassa, jolloin saatiin nestettä, jonka viskositeetti oli 1600 cp, ja josta mitattiin 34,7 ppm titraamalla. Kuumaa tasapainoseosta käsiteltiin 0,18 paino-osalla tris(2-kloorietyyli)fosfiittia, ja seosta pidettiin 150°C lämpötilassa 30 minuuttia. Ennen erotusta tris(2-kloorietyyli)fosfiitilla käsitelty polymeeri titrattiin juuri emäksiseksi (< 3 ppm KOH). Kun silanolinestettä erotettiin täydessä vakuuissa (n. 10 mm Hg paine) 160 - 180°C lämpötilassa kaksi tuntia, saatiin 20 2700 paino-osaa polymeeriä, jonka viskositeetti oli 2850 cp. Prosessi vietiin loppuun lisäämällä 89 paino-osaa metyyllivety-poikittaissidoksen muodostajaa, jonka viskositeetti oli 30 cp, sekoittaen kunnes seos oli tasaista, ja suodatettiin. Tuote (näyte A) oli vedenvalkoinen, 100 % 25 kiinteitä aineita sisältävä silikoniseos, viskositeetti 2325 cp, jossa oli 97 % silanoliin päättyvää dimetyylisilikoninestettä ja 3 % polymetyyllivety-poikittaissidoksen muodostajaa.

Näyte B

30 3422 paino-osaa syklistä tetrameeriä, 0,3 paino-osaa KOH ja 146 paino-osaa silanoliin päättyvää lineaarista dimetyyllinestettä, jonka viskositeetti on hyvin alhainen, ja jossa oli n. 8 paino-% vettä ketjunkatkaisijana, pantiin pulloon. Tämä seos muodosti viskoosin polymeerin, 35 kun sitä oli pidetty 40 minuuttia 153°C lämpötilassa. Neutralointi suoritettiin lisäämällä 0,54 paino-osaa

- tris(2-kloorietyyli)fosfiittia ja sekoittamalla 150°C lämpötilassa 2 tuntia. Kevyet jäännökset poistettiin tislamalla, jolloin saatiin 3040 paino-osaa silanolinestettä, johon lisättiin 101 paino-osaa metyyllivety-poikittaissidoksen muodostajaa. Suodatettu tuote (näyte B) oli kirkas, viskoosi seos, viskositeetti 5250 cp.

Näyte C

- Kontrollinäyte valmistettiin sekoittamalla 3,3 osaa metyyllivetynestettä 100 osaan silnaoliin loppuvaa lineaarista dimetyylinestettä, joka valmistettiin KOH-tasapainoreaktiolla ja fosforihapponeutraloinnilla (samoin kuin esimerkeissä 1 ja 2 paitsi että ekvivalentti määrä H_3PO_4 oli tris(2-kloorietyyli)fosfiitin tilalla).

- Yllä kuvattujen 3 näytteen ominaisuuksia verrattiin kaupallisen silanoliseoksen (General Electrics Co.) ominaisuuksiin, jota kaupallista seosta oli valmistettu syklisen tetrameerin ja veden happo-katalysoidulla tasapainotuksella (näyte D). Varastointistabiilisuus mitattiin tarkkailemalla seosten viskositeettia ajan funktiona, kun ne olivat varastoituna huoneen lämpötilassa (25°C). Saadut tulokset esitetään seuraavassa.

	<u>Yhdistelmä</u>	<u>Alkuviskositeetti, cp</u>	<u>1 kuukausi cp</u>	<u>2 kuukautta cp</u>	<u>4 kuukautta cp</u>	<u>6 kuukautta cp</u>
	A	2325	2290	2280	2360	2332
25	B	5250	4900	5300	5300	5300
	C	3100	100,000	gel	--	--
	D	3800	3880	3950	4300	4700

- Näistä neljästä näytteestä testattiin irtautuminen samalla tavalla kuin esimerkissä 1, paitsi että seokset levitettiin voimapaperille Lexane-liuottimesta lankasauvalla n:o 12 ja vulkanoitiin 150°C lämpötilassa uunissa 30 sekuntia. Seuraavat tulokset havaittiin:

	<u>Seos</u>	<u>Mitattu irtautuminen (paino-osia)</u>
	A	150-170
	B	145-170
	C	150-175
5	D	130-165

Voidaan nähdä, että silanoli-funktionaalisilla seoksilla, jotka on neutraloitu tämän keksinnön mukaisesti (näytteet A ja B) on pitempi varastointi-ikä kuin tavan-
 10 omaisesti neutraloiduilla silanoli-polymetyyliyvetysilok-
 saaniseöksillä.

Ilmeisesti ylläoleva yksityiskohtainen kuvaus antaa alaa tunteville monia variointimahdollisuuksia. Kaikki
 sellaiset modifikaatiot ovat liitteessä olevien patentti-
 15 vaatimusten laajuuteen kuuluvia.

Patenttivaatimukset:

1. Kontrolloidun irrotuksen lisäaine, t u n n e t -
 t u siitä, että se käsittää $R_3SiO_{1/2}$ -yksiköitten ja
 5 $SiO_{4/2}$ -yksiköitten kopolymerin, jossa R edustaa samaa tai
 erilaista yhdenarvoista hiilivetyradikaalia, jossa ei ole
 yli 2 hiiliatomia, dispergoituna tyydyttymättömään, haih-
 tumattomaan orgaaniseen reaktiiviseen laimennusaineeseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kontrolloidun ir-
 10 rotuksen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että mainittu
 kopolymeri on kondensoitumaton silikoni-MQ-hartsia ja mai-
 nittu reaktiivinen laimennusaine on ryhmästä: dibutyyli-
 maleaatti, dekyylivinyylieetteri, dodekyylivinyylieetteri,
 kamfeeni, $C_{(16-18)}$ alfa-olefiini ja meta-bis-isopropenyylis-
 15 bentseeni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kontrolloidun ir-
 rotuksen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että mainittu
 kopolymeri on vinyylisilikoni-MQ-hartsia ja mainittu reaktiivinen laimennusaine on $C_{(16-18)}$ -alfa-olefiiniseos.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kontrolloidun ir-
 20 rotuksen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää myös pienen määrän vinyylipitoista polysiloksaanikumia.

5. Liuottimetön silikoni-kontrolloitu irrotusseos,
 25 t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

(1) diorganopolysiloksaaniperustaisen polymeerin,
 jossa on enintään 20 paino-% SiH-ryhmiä tai silanoli-
 funktionaalisia ryhmiä ja jonka viskositeetti on n. 50 -
 n. 100 000 centipoisea $25^{\circ}C$:ssa;

30 (2) $R_3SiO_{1/2}$ - ja $SiO_{4/2}$ -yksiköiden kopolymerin,
 jossa R on sama tai erilainen yhdenarvoinen hiilivetyradi-
 kaali, jossa ei ole yli 2 hiiliatomia, dispergoituna tyy-
 dyttymättömään, orgaaniseen reaktiiviseen laimennusaineeseen;

35 (3) polymetyylivetyxiloksaanineste-poikittaissidok-
 sen muodostaja-aineen, jossa on enintään n. 100 paino-osaa

SiH-ryhmiä ja jonka viskositeetti on n. 25 - 1000 centipoisea 25°C:ssa;

(4) tehokkaan määrän jalometallikatalyyttiä additiovulkanoitua hydrosilaatioreaktiota nopeuttamaan, joka reaktio tapahtuu mainitun kopolymeerin, mainitun lisäaineen ja mainitun poikittaissidoksen muodostaja-aineen; ja

(5) dialkyylikarboksyylisteriä, jossa on tyydyttymätön hiili-hiilisidos, tehokkaan määrän mainitun hydrosilaatioreaktion aikaansaamiseksi mainitun silikonikontrolloidun irrotusseoksen lämpövulkanointireaktion lämpötilan alapuolella.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, tunnetaan siitä, että mainittu peruspolymeeri on polydimetyylimetyylivinyylisiloksaanikopolymeeri, jossa on ketjun katkaisijana vinyyliryhmä.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, tunnetaan siitä, että mainittu kopolymeerikomponentti (2) on kondensoitumaton silikon-MQ-harts, ja mainittu reaktiivinen laimennusaine on ryhmästä: dibutyylimaleaatti, dekyylivinyylieetteri, dodekyylivinyylieetteri, kamfeeni, C₍₁₆₋₁₈₎-alfa-olefiini ja meta-bis-isopropenyylibentseeni.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, tunnetaan siitä, että mainittu kopolymeerikomponentti (2) on vinyylisilikon-MQ-harts, joka on dispergoitu C₍₁₆₋₁₈₎-alfa-olefiiniin.

9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, tunnetaan siitä, että se sisältää myös pienen määrän vinyylipitoista polysiloksaanikumia.

10. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, tunnetaan siitä, että peruspolymeeri on silanoli-funktionaalinen ja on valmistettu KOH-katalysoidulla oktametyylisyklotetrasiloksaanin ja veden tasapainotuksella, neutraloitu lisämällä pieni määrä tris(2-kloorietyyli)fosfiittia.

11. Silanoli-funktionaalinen diorganopolysiloksaaniseos, tunnetaan siitä, että siinä ei ole latenttia kondensaatiokatalyyttiä, ja jossa on enintään n. 20 paino-%

SiOH-ryhmiä ja jonka viskositeetti on n. 50 - n. 100 000 centipoisea 25°C lämpötilassa, ja joka valmistetaan emäskatalysoidulla syklisten polysiloksaanimonomeerin ja veden tasapainotuksella, ja mainittu emäs neutraloidaan lisäämällä tris(2-kloorietyyli)fosfiittia.

12. Silanoli-funktionaalinen diorganopolysiloksaani-seos, kuten patenttivaatimuksessa 11 on määritetty, tunnetaan siitä, että mainittu emäs on KOH ja mainitut sykliset polysiloksaanimonomeerit ovat primaarisesti oktametyylisyklotetrasiloksaania.

13. Menetelmä silanoli-funktionaalisen diorganopolysiloksaanimonon valmistamiseksi, jossa diorganopolysiloksaanimononissa ei ole latenttia kondensaatiokatalyyttiä ja jossa on n. 20 paino-% SiOH-funktionaalisia ryhmiä ja jonka viskositeetti on n. 50 - n. 100 000 centipoisea 25°C lämpötilassa, tunnetaan siitä, että se käsittää (a) syklisten polysiloksaanimonomeerien ja veden tasapainotuksen emäksen läsnäollessa ja (b) emäksen neutraloinnin tris(2-kloorietyyli)fosfiitilla.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainitut polysiloksaanimonomeerit ovat primaarisesti oktametyylisyklotetrasiloksaania ja mainittu emäs on KOH:a.

Patentkrav:

1. Tillsats för reglerad släppning, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den omfattar en sampolymer
5 av $R_3SiO_{1/2}$ -enheter och $SiO_{4/2}$ -enheter, vari R beteck-
nar identiska eller olika monovalenta kolväteradikaler
med högst 2 kolatomer, dispergerad i ett omättat, icke-
flyktigt, organiskt, reaktivt utspädningsmedel.

2. Tillsats för reglerad släppning enligt pa-
10 tentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att sampoly-
meren är ett okondenserat MQ-harts och att det reakti-
va utspädningsmedlet valts bland dibutylmaleat, decyl-
vinyleter, dodecylvinyleter, kamfen, $C_{(16-18)}$ -alfa-ole-
fin och meta-bis-isopropenylbensen.

15 3. Tillsats för reglerad släppning enligt patent-
kravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den nämnda
sampolymeren är ett vinylsilikon-MQ-harts och att det
reaktiva utspädningsmedlet är en $C_{(16-18)}$ -alfa-olefin-
blandning.

20 4. Tillsats för reglerad släppning enligt patent-
kravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den även
innehåller en mindre mängd av ett vinylhaltigt polysilo-
xangummi..

25 5. Lösningsmedelfri, silikonreglerad släppmedel-
komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den
omfattar:

- (1) en diorganopolysiloxanbaspolymer med upp till 20
vikt-% SiH-grupper eller funktionella silanolgrupper och
en viskositet av ca 50-100,000 cp vid 25°C;
- 30 (2) en sampolymer av $R_3SiO_{1/2}$ - och $SiO_{4/2}$ -enheter, vari
R är identiska eller olika monovalenta kolväteradikaler
med högst 2 kolatomer, dispergerad i ett omättat, orga-
niskt, reaktivt utspädningsmedel;
- (3) ett polymetylvätesiloxanvätskaförnättningsmedel med

upp till ca 100 viktdelar SiH-grupper och en viskositet av ca 25-1,000 cp vid 25°C;

(4) en effektiv mängd av en ädelmetallkatalysator för befrämjande av en härdande hydrosileringsadditions-
5 reaktion mellan sampolymeren, tillsatsen och förnät-
ningsmedlet; och

(5) en kvantitet dialkylkarbonsyraester, vilken har kol-
kolomättning för åstadkommande av hydrosileringsreaktio-
nen vid temperaturer under värmehärdningstemperaturen
10 hos den silikonreglerade släppmedelkompositionen.

6. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att baspolymeren är en med vinyl
i kedjan avbruten polydimetylmetylvinylsiloxan-sampo-
lymer.

15 7. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att sampolymerkomponenten (2) är
ett okondenserat silikon-MQ-harts och att det reaktiva
utspädningsmedlet valts bland dibutylmaleat, decylvinyl-
eter, dodecylvinyleter, kafen, C₍₁₆₋₁₈₎-alfa-olefin och
20 meta-bis-isopropenylbensen.

8. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att sampolymerkomponenten (2) är
ett vinylsilikon-MQ-harts, vilket dispergerats i C₍₁₆₋₁₈₎-
alfa-olefin.

25 9. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den även innehåller en mindre
mängd av ett vinylhaltigt polysiloxangummi.

10. Komposition enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att baspolymeren är silanolfunktio-
30 nell och att den framställts genom KOH-katalyserat brin-
gande av oktametylcyklotetrasiloxan och vatten i jämvikt
och genom neutralisation medelst tillsättning av en mind-
re mängd tris(2-kloretyl)fosfit.

11. Silanolfunktionell diorganopolysiloxankomposi-
35 tion, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är fri från

latent kondensationskatalysator och har upp till 20 vikt-% SiOH-grupper och en viskositet från ca 50 till ca 100,000 cp vid 25°C, och att den framställts genom ett baskatalyserat bringande av cykliska polysiloxanmonomerer och vatten i jämvikt, varvid den nämnda basen neutraliserats genom tillsättning av tris(2-kloretyl)fosfit.

12. Silanolfunktionell diorganopolysiloxankomposition enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a d därav, att basen är KOH och de cykliska polysiloxanmonomererna primärt är oktametylcyklotetrasiloxan.

13. Förfarande för framställning av ett silanolfunktionellt diorganopolysiloxan, vilket är fritt från latent kondensationskatalysator och har upp till 20 vikt-% funktionella SiOH-grupper och en viskositet från ca 50 till ca 100,000 cp vid 25°C, k ä n n e t e c k n a t därav, att man (a) bringar cykliska polysiloxanmonomerer och vatten i jämvikt i närvaro av en bas och (b) neutraliserar basen med tris(2-kloretyl)fosfit.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att de cykliska polysiloxanmonomererna primärt är oktametylcyklotetrasiloxan och att basen är KOH.