



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **N. 159663**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 08 L 83/04, D 21 H 1/40

(21) Patentsøknad nr. **822721**

(22) Inngivelsesdag **10.08.82**

(24) Løpedag **10.08.82**

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **RHONE-POULENC
SPECIALITES CHIMIQUES,
"Les Miroirs", 18, Boucle d'Alsace,
F-92400 Courbevoie,
Frankrike.**

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra **14.02.83.**

(44) Utlegningsdag **17.10.88**

(72) Oppfinner **ALAIN FAU, Tassin la Demi-Lune,
PARASKO NICOU, Francheville,
Frankrike.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.**

(30) Prioritet begjært **12.08.81, FR, nr. B115787.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ORGANOPOLYSILOKSAN-BLANDINGER SOM INNEHOLDER ET
CHELAT ELLER KOMPLEKS AV JERN ELLER ZIRKONIUM SOM
KATALYSATOR OG ANVENDELSE AV BLANDINGENE FOR
BELEGNING ELLER IMPREGNERING.**

(57) Sammendrag **Organopolysiloksanblandinger uten løsningsmiddel,
omfattende et polydiorganopolysiloksan med hydrokso-
silylgrupper, et forgrenet polyorganosiloksan med
hydroksysilylgrupper, et fornetningsmiddel med
polyalkoksysilylgrupper, samt en katalysator.**

**Katalysatoren i samsvar med oppfinnelsen er et organisk
derivat av jern eller zirkonium, oppløselig i organo-
polysiloksanblandingen.**

**Blandingene anvendes for belegning eller impregnering og
tillater fremstilling av materialer med gode anti-
klebeegenskaper såvel som pakninger med gode hydrofobe
egenskaper og motstandsdyktighet overfor løsningsmidler.**

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off. skrift nr. 2146863 (C 08 G 47/06),
USA (US) patent nr. 3474069 (260-46.5), 3861939 (427-387).**

Foreliggende oppfinnelse vedrører organopolysiloksanblandinger omfattende:

- a) et α, ω -dihydroksylert polydiorganopolysiloksan (polymer A) med viskositet målt ved 25°C mellom 5 og 100.000 mPa.s og som hovedsakelig utgjøres av enheter med formel Z_2SiO hvori symbolene Z, like eller forskjellige, representerer:
- alkyl- eller halogenalkylradikaler med 1 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 7 kloratomer og/eller fluoratomer,
 - alkenylradikaler med 2 til 4 karbonatomer,
 - cykloalkyl- eller halogenalkylradikaler med 3 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer,
 - aryl-, alkylaryl- og halogenaryl-radikaler med 6 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer, eller
 - cyanalkylradikaler med 3 til 4 karbonatomer,
- b) et polyorganopolysiloksan (polymer B) med 1,60 til 1,95 organiske radikaler pr. silisiumatom og med viskositet fra 30 mPa.s til 3000 mPa.s ved 25°C, med 0,2 til 10% hydroksylgrupper, og som utgjøres av enheter valgt blant enheter med formel $RSiO_{1,5}$, R_2SiO og $R_3SiO_{0,5}$ hvori symbolene R, like eller forskjellige, representerer:
- alkyl- eller halogenalkyl-radikaler med 1 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 7 kloratomer og/eller fluoratomer,

159663

2

- alkenylradikaler med 2 til 4 karbonatomer,
 - cykloalkyl- eller halogenalkyl-radikaler med 3 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer,
 - aryl-, alkylaryl- og halogenaryl-radikaler med 6 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer, eller
 - cyanalkylradikaler med 3 til 4 karbonatomer,
- c) et fornetningsmiddel med polyalkoksysilylgrupper, og
- d) en katalysator,

og det karakteriske ved blandingene er at katalysatoren er et metallorganisk chelat eller kompleks av jern eller zirkonium som er oppløselig i organopolysiloksanblandingene.

Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av blandingene for belegning eller impregnering av materialer, spesielt for belegning eller impregnering av materialer på basis av asbest eller cellulosederivater eller hel- eller halvsyntetiske plastmaterialer.

Disse og andre trekk ved oppfinnelse fremgår av patentkravene.

Oppfinnelsen vedrører således organopolysiloksanblandinger uten løsningsmiddel, omfattende minst en organopolysiloksanforbindelse med hydroksysilylgrupper og et fornetningsmiddel med alkoksysilylgrupper. Blandingene er spesielt anvendelige for å meddele hydrofobe egenskaper til forskjellige materialer, som asbest eller cellulosederivater eller hel/halvsyntetiske derivater. De tillater blant annet oppnåelse av gode

anti-klebeegenskaper. Blandingene i samsvar med oppfinnelsen åpner på denne måte veien til fremstilling av anti-klebebelegg for papir såvel som fugemasser for forskjellige industrier, f.eks. bilindustrien.

Organosiloksanblandinger uten løsningsmiddel er allerede foreslått for behandling av forskjellige substanser, som papir og plastmaterialbaner. Blandingene omfatter vanligvis diorganopolysiloksaner med lav viskositet som bærer kjedeterminale hydroksylgrupper og vinylgrupper og organohydrogenpolysiloksaner som eventuelt bærer vinylgrupper; katalysatorer på basis av platina eller platina-derivater (fransk patentansøkning nr. 2.283.934 og første tilleggsansøkning 2.318.204, franske patentansøkninger 2.183.125, 2.209.607, 2.294.765 og 2.307.025). De herder hurtig på overflaten av de materialer hvorpå de er avsatt i tynne lag og danner belegg hvor anti-klebeevnen ofte er tilfredsstillende.

Blandingene frembyr den fordel i forhold til dem som anvendes i oppløsning og som vanligvis fortynnes i minst fem ganger deres vekt av løsningsmiddel (fransk patentansøkning nr. 2.273.835) ved at de unngår anvendelse av utstyr som ofte er farlig og alltid er kostbart og omfatter gjenvinning av løsningsmidler. Beleggene som oppnås frembyr imidlertid begrensninger ved at deres anvendelse og bruk for beskyttelse av næringsmidler ikke alltid er tillatt i henhold til de forskjellige nasjonale forskrifter. Man har således konstatert forskjellige inhiberingsfenomener overfor metall-derivater inneholdt i materialene som behandles. Det siste aspekt har stor betydning ved fremstilling av fugemasser for bilindustrien.

Utnyttelse av organiske tinnsalter som katalysatorer for blandinger uten løsningsmiddel inneholdende diorganopolysiloksaner som er blokkert i kjedeendene med hydroksylradikaler og organohydrogenpolysiloksaner (fransk patent-

159663

4

ansøkning 2.291.254) fører ikke til ønskede forbedringer. Disse salter frembyr på den ene side en ikke liten giftighet og de har på den annen side en tendens til meget hurtig å medføre geldannelse ved vanlig temperatur av de blandinger som de katalyserer, når disse skal anbringes i impregneringsbeholderne i industrielle anlegg.

Man ved likeledes at det er foreslått forskjellige organosiloksanblandinger for anvendelse ved vilkårlig impregnering, eller for fremstilling av belegg på sammensatte materialer omfattende f.eks. en metalled og belegg på asbestfibre. Det dreier seg generelt om organosiloksanblandinger som kan fornettes i varmen, under innvirkning av peroksyder og som tillater fremstilling av forskjellige fuge-masser spesielt anvendbare i bilindustrien. Det har imidlertid ved denne teknikk vist seg vanskelig å oppnå meget tynne belegg. Det er også vanskelig å oppnå tykke fuger med meget gode overflatematerialer.

Man har uten tilfredsstillende forklaring iaktatt hydrofobe- og anti-klebeegenskaper for forskjellige materialer, som asbest, cellulose- eller hel- eller halvsyntetiske plastmaterialer, ved anvendelse av organosiloksanblandinger uten løsningsmiddel, som er stabile ved vanlig temperatur og inneholder minst et organopolysiloksan med hydroksysilylgrupper og et fornetningsmiddel med alkoksysilylgrupper. Den foreliggende oppfinnelse er således en videreutvikling av slike blandinger.

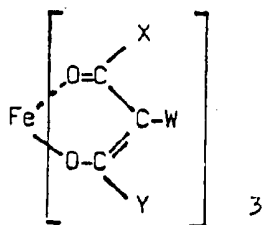
Blandinger i samsvar med den foreliggende oppfinnelse tillater ved passende valg av de forskjellige bestanddeler, nærmere presisert i det etterfølgende, oppnåelse av papir som er anvendbart i næringsmiddelindustrien og med gode anti-klebeegenskaper såvel som fugemasse på basis av fibrøse materialer som f.eks. asbest og som er spesielt bemerkelsesverdige med hensyn til deres hydrofobe og elastomere karak-

ter, deres mekaniske egenskaper og deres bestandighet overfor vann og hydrokarboner.

Man anvender som nevnt metallorganiske chelater eller komplekser av toverdig eller treverdig jern, eller metallorganiske chelater eller komplekser av zirkonium. Organopolysiloksanblandingene i samsvar med oppfinnelsen og som inneholder slike katalytiske systemer er i dette henseende bemerkelsesverdige ved at de har en god stabilitet ved vanlig temperatur.

Alle organiske chelater eller komplekser av jern eller zirkonium kan anvendes bare de ikke er uoppløselige i organopolysiloksanblandingen.

Foretrukket anvendes som katalysator metallorganiske komplekser av treverdig jern med generell formel:

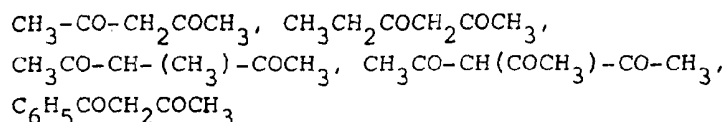


hvor symbolen X representerer et hydrogenatom, et alkylradikal med 1 til 4 karbonatomer som metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, et fenylradikal, et alkoksyl-radikal med 1 til 3 karbonatomer som metoksyl, etoksyl, n-propoksyl, idet symbolet W representerer et hydrogenatom, et metylradikal, et acetylradikal og symbolet Y representerer et metylradikal eller et fenylradikal. Disse komplekser fremstilles ved hjelp av kjente metoder ved reaksjon mellom derivater av treverdig jern, spesielt ferriklorid, med enoliserbare forbindelser valgt blant β -diketoner og β -ketoestere.

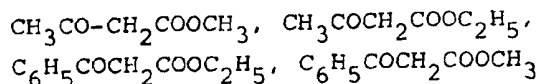
159663

6

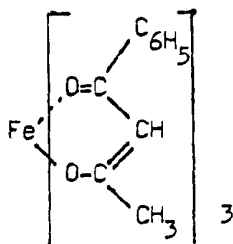
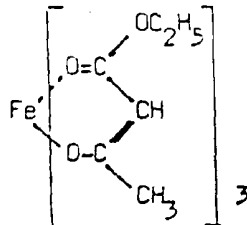
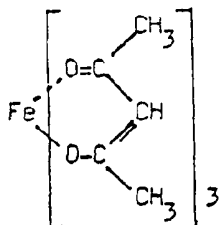
Som eksempler på β -diketoner kan nevnes slike med formler:



Som eksempler på β -ketoestere kan nevnes forbindelser med følgende formler:

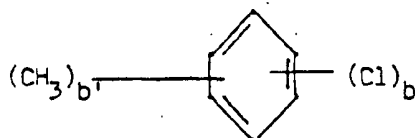


Som illustrerende eksempler på komplekser av jern som er anvendbare innenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse, kan nevnes forbindelser med formel:

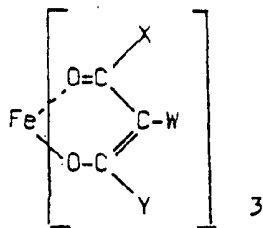


Fordelaktig innføres katalysatoren i organopolysiloksanblandingen i form av en oppløsning i et organisk løsningsmiddel som er blandbart med selve organopolysiloksanbland-

- (i) derivater av monoetylenglykoler med formel $\text{TO-CH}_2\text{CH}_2\text{OT}$ hvori symbolene T, like eller forskjellige, representerer radikalet med formel CH_3CO , metyl, etyl, n-propyl, n-butyl,
- (ii) derivater av dietylenglykoler med formel $\text{T'O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{T'}$, hvori symbolene T', like eller forskjellige, representerer radikalet med formel CH_3CO , metyl, etyl (det bemerkes at symbolene T' ikke samtidig representerer radikalet CH_3CO), flytende ved vanlig temperatur, og
- (iii) aromatiske hydrokarboner med formel:



Organopolysiloksanblandningene i samsvar med oppfinnelsen, som inneholder som katalytisk system et organisk chelat eller kompleks av jern eller zirkonium, og spesielt ferrikomplekset:

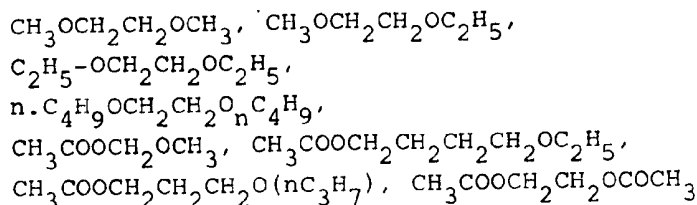


159663

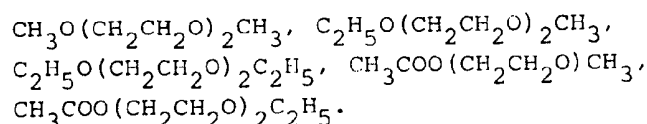
8

hvor det katalytiske middel innføres i et løsningsmiddel eller en blanding av løsningsmidler som utgjøres av derivater av monoetylglykol, derivater av dietylglykol, aromatiske hydrokarboner som definert i det foregående, utgjør en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen. Disse blandinger er spesielt bemerkelsesverdige ved deres meget gode stabilitet ved vanlig temperatur og ved deres gode egenskaper som de etter impregnering eller neddypping etter herding bibringer forskjellige tidligere definerte materialer.

Blant derivatene av monoetylglykol nevnes dem med følgende formler:



Blant derivatene av dietylglykol nevnes dem med følgende formler:



Blant aromatiske hydrokarboner, som er flytende ved vanlig temperatur, nevnes følgende hydrokarboner: klorbenzen, ortodiklorbenzen, 2-klor-1-metylbenzen, 4-klor-1-metylbenzen.

Organopolysiloksanpolymerene A med terminale hydroksylgrupper er oljer eller gummiaktige substanser med viskositet fra 5 mPa.s til 100.000 mPa.s ved 25°C. De utgjøres hovedsakelig som allerede angitt av diorganosiloksyenheter med formel Z_2SiO , men nærværet av enheter med formel SiO_2 og/eller $\text{ZSiO}_{1,5}$ er ikke utelukket i mengder på høyst 1% av antallet av enheter Z_2SiO .

Som illustrerende eksempler kan blant radikaler Z nevnes:

- metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, pentyl, heksyl, 2-etylheksyl, oktyl, klormetyl, diklormetyl, α -kloretyl, α, β -dikloretyl, fluormetyl, difluormetyl, α, β -difluor-etyl, 3,3,3-trifluorpropyl, 4,4,4-trifluorbutyl, 4,4,4,3,3-pentafluorbutyl 3,3,3,4,4,5,5-heptafluorpentyl,
- vinyl, allyl, 2-butenyl,
- cyklopentyl, cykloheksyl, metylcykloheksyl, 2,3-difluor-cyklobutyl, 3,4-difluor-5-metyl-cykloheptyl,
- fenyl, tolyl, xylyl, klorfenyl, diklorfenyl, triklorfenyl,
- β -cyanetyl og α -cyanpropyl.

For oppnåelse av belegg med gode anti-klebeegenskaper anvendes organosiloksanblandinger hvor det α, ω -dihydroksylerte polydiorganopolysiloksan hovedsakelig utgjøres av enheter Z_2SiO , idet symbolene Z, like eller forskjellige, representerer metyl, etyl, n-propyl, vinyl, fenyl, idet minst 85% av disse radikaler er metylradikal, høyst 10% av radikalene er fenylradikal og høyst 5% av radikalene er vinylradikaler.

Endelig foretrekkes anvendelse av α, ω -dihydroksylerte polydimetylpolysiloksanoljer som polymer A.

Polymerene A markedsføres av silikonfabrikanter og deres fremstillingsteknikk er vel kjent. En av de hyppigst anvendte metoder består i polymerisering i en første fase av diorganocyklopolysiloksaner ved hjelp av katalytiske mengder alkalier eller syrer, hvorefter polymerisatorene behandles med beregnede mengder vann (franske patentskrifter nr. 1.134.005, 1.198.749, 1.226.745), idet mengdene av innført vann er dessto høyere alt etter som polymerene som skal

159663

10

fremstilles skal ha en lavere viskositet. Deretter, i en annen fase, isoleres polymerene under fjernelse, ved en temperatur vanligvis over 100°C og et trykk foretrukket lavere enn atmosfæretrykket, av utgangs-diorganocyklopoly-siloksanene fra reaksjonslikevekten, såvel som andre polymerer med lav molekylvekt som dannes ved denne reaksjon.

Før avdestillering av de flyktige produkter er det nødvendig å nøytralisere de alkaliske eller sure midler anvendt som polymerisasjonskatalysatorer.

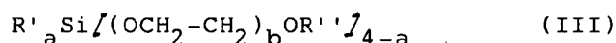
Polymerene B er forgrenede polymerer med 1,60 til 1,95 organiske radikaler pr. silisiumatom, foretrukket 1,65 til 1,90 med viskositet fra 30 mPa.s til 3000 mPa.s ved 25°C , foretrukket fra 40 mPa.s til 2000 mPa.s ved 25°C , og inneholdende 0,2 til 10% hydroksylgrupper, foretrukket 0,5 til 6%. Polymerene kan fremstilles ved hydrolyse av blandinger som utgjøres av halogensilaner valgt blant slike med formel RSiCl_3 , R_2SiCl_2 og R_3SiCl , idet den molare fordeling av halogensilanene i blandingen beregnes slik at de fører til organopolysiloksaner med forhold R/Si fra 1,60 til 1,95. Mer detaljert hydrolyseres blandinger inneholdende silaner med formel RSiCl_3 og R_2SiCl_2 eller med formler RSiCl_3 og R_3SiCl eller med formler RSiCl_3 , R_2SiCl_2 og R_3SiCl .

Hydrolysen foregår generelt ved temperaturer mellom 0 og 60°C i et molart overskudd av vann (i forhold til gram-atomer klor bundet til silisiumatomer) eventuelt i nærvær av løsningsmidlet. Dette kan gjennomføres diskontinuerlig ved samtidig innføring og separering av klorsilaner og vann, i en reaktor inneholdende en liten mengde hydrolysat eller bedre på kontinuerlig måte. Foretrukket hydrolyseres blandinger av metylklorsilaner. Hydrolysatene kan etter tørking underkases en behandling for nedsettelse av flyktigheten for å fjerne polysiloksaner med lav molekylvekt og/eller omleires ved oppvarming på sure eller basiske katalysatorer for å innstille hydroksylinnholdet og viskositeten.

For oppnåelse av belegg med gode anti-klebeegenskaper anvendes organosiloksanblandinger hvor polymeren B er slik at de forskjellige enheter tilsvarende symbolet R representerer metyl, etyl, n-propyl, vinyl, idet minst 90% av disse radikaler er metylradikalet og høyst 5% av radikalene er vinylradikaler.

Midlene med polyalkoksysilylgrupper som også er betegnet med uttrykket fornetningsmidler og som er anvendbare innenfor rammen for den foreliggende oppfinnelse, kan være av meget variert natur og kan utgjøres av enhver forbindelse med polyalkoksysilylgrupper som polyalkoksysilaner, polyalkoksysiloksaner eller polyalkoksypolysiloksaner.

Fornetningsmidlene kan spesielt være monomere forbindelser med formel (II) eller (III):



hvor i symbolet R' representerer metyl, etyl, n-propyl, vinyl, fenyl, symbolet R'' representerer metyl, etyl, symbolet a representerer 0 eller 1 og symbolet b representerer 1 eller 2.

Fornetningsmidlene kan også være disiloksanforbindelser eller polymerer som skriver seg fra delvis hydrolyse av monomerer med formel $Si(OR'')_4$ og/eller $R'Si(OR'')_3$. Man kan også nevne forskjellige monomerer fra delvis hydrolyse av difunksjonelle forbindelser som $R'_2Si(OR'')_2$.

Man kan innenfor rammen for oppfinnelsen anvende en blanding av fornetningsmidler av monomer eller polymer type.

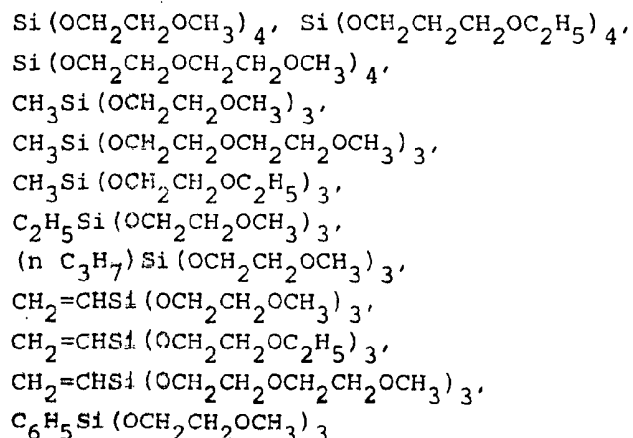
Som eksempel på alkoksylerte fornetningsmidler nevnes følgende forbindelser:

metyltrimetoksysilan,
metyltrietoksysilan,
metyltriisopropoksysilan,
klormetyltrimetoksysilan,
klormetyltrietoksysilan,
fluormetyltrietoksysilan,
metyltris- (β -metoksyetoksy)silan,
etyltrimetoksysilan,
etyltrietoksysilan,
n-propyltrimetoksysilan,
n-propyltris- (β -metoksyetoksy)silan,
4,4,4,3,3-pentafluorkbutyltrimetoksysilan,
heksyltrimetoksysilan,
2-etyl-heksyltrimetoksysilan,
vinyltrimetoksysilan,
vinyltrietoksysilan,
allyltrimetoksysilan,
2-butenyltrietoksysilan,
2,2-diklorcyklopropyltrietoksysilan,
2,2-difluorcyklopropyltrietoksysilan,
cyklopentyltrimetoksysilan,
cykloheksyltrietoksysilan,
2,3-dimetylcykloheksyltrimetoksysilan,
fenyltrimetoksysilan,
fenyltris (β -metoksyetoksy)silan,
triklorfenyltrimetoksysilan,
tetraklorfenyltrietoksysilan,
(klormetyl)metyldimetoksysilan,
(klormetyl)metyldietoksysilan,
dimetyldimetoksysilan,
metyl (n-propyl) dimetoksysilan,
(2,2-diklorcyklopropyl)metyldimetoksysilan,
(2,2-difluorcyklopropyl)metyldietoksysilan,
(2,2-diklorcyklopropyl)metyldietoksysilan,
(fluormetyl)metyldietoksysilan,
(fluormetyl)metyldimetoksysilan,
metylsilikat,
etylsilikat,

propylsilikat,
 isopropylsilikat,
 butylsilikat,
 β -metoksyetylsilikat,
 β -etoksyetylsilikat,
 blandede silikater av metyl og etyl,
 blandede silikater av metyl og butyl.

Polymerene som kan oppnås ved delvis hydrolyse av silikater med formel $\text{Si}(\text{OR}')_4$ (silikat av metyl, etyl, propyl, butyl, blandede silikater av metyl og etyl) kalles vanligvis polysilikater og utgjøres hovedsakelig av enheter med formel $\text{OSi}(\text{OR}'')_2$ og en liten mengdeandel av enheter med formel $(\text{R}''\text{O})_3\text{SiO}_{0,5}$, $\text{R}''\text{OSiO}_{1,5}$ og SiO_2 . For å karakterisere disse polymerer baserer man seg vanligvis på deres innhold av alkoksylgrupper eller silisiumdioksyd, og foretrukket karakteriseres de ved deres innhold av silisiumdioksyd da det ofte er lettere å bestemme silisiumdioksydet (ved total hydrolyse av en prøve) enn alkoksylgruppene. Deres fremstillingsmetoder er vel kjent og beskrevet spesielt i verket "Chemistry and Technology of Silicones" av W. Noll, sidene 648 til 653.

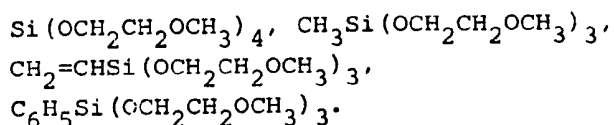
Man anvender foretrukket fornetningsmidler med formler:



159663

14

Foretrukket innføres i blandingene i samsvar med oppfinnelsen alene eller i blanding, fornetningsmidler med formler:



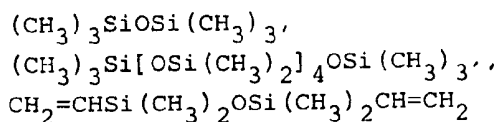
De forskjellige bestanddeler i blandingene i samsvar med oppfinnelsen kan innføres i varierte mengdeforhold i avhengighet av den påtenkte anvendelse. Fortrinnsvis omfatter blandingene i samsvar med oppfinnelsen:

- 100 vektdeler polymer A
- 30 til 120 vektdeler polymer B
- 8 til 35 vektdeler fornetningsmidler (forbindelse C)
- 6 til 40 vektdeler katalytisk system (forbindelse D) som utgjøres av en oppløsning inneholdende 1 til 10% (vekt/vekt) av et metallorganisk chelat eller kompleks av jern eller zirkonium i et løsningsmiddel som er blandbart med polysiloksanblandingen.

Utover bestanddelene A, B, C og D kan andre tilsetningsmidler innføres i organopolysiloksanblandingen, f.eks. α , ω - bis(triorganosiloksy)diorganopolysiloksanoljer med lav viskositet fra 0,5 til 200 mPa.s ved 25°C, som tjener til å innstille viskositeten av blandingene i samsvar med oppfinnelsen. Disse oljer utgjøres hovedsakelig av enheter med formel Z_2SiO og er blokkert i hver ende av kjeden med enheter med formel $\text{Z}_3\text{SiO}_{0,5}$ hvori symbolene Z, like eller forskjellige, representerer de samme radikaler som definert ved beskrivelsen av polymer A. Videre er prosentandelene av metyl, vinyl og fenyl knyttet til silisiumatomene i oljen, identiske med dem som eventuelt er tilskrevet tilsvarende radikaler i polymer A.

Blokkeringsoljene fremstilles i industriell målestokk.

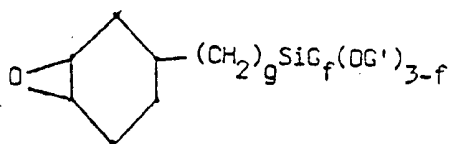
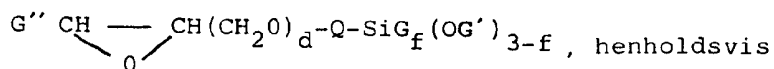
Deres fremstilling kan foregå ved arbeidsmetoden beskrevet for fremstilling av polymer A, men med den betingelse av de beregnede vannmengder erstattes med tilsvarende mengder av blokkeringsmidler med α, ω -bis(triorganosiloksy)diorganopolysiloksankjeder med lav molekylvekt og med høyst 10 diorganosiloksyenheter. Disse blokkeringsmidler kan f.eks. tilsvare følgende formler:



Disse oljer innføres i mengder på høyst 25 deler, foretrukket 4 til 20 deler, pr. 100 deler polymer A. Man velger foretrukket α, ω -bis-(trimetylsiloksy)dimetylpolysiloksanoljer som er meget lett industrielt tilgjengelige.

Også andre tilsetningsmidler eller fyllstoffer kan innføres, spesielt midler som tjener til å forbedre forankringen av herdede blandinger på forskjellige celluloseholdige eller syntetiske bærere.

Man kan også til bestanddelene A, B, C og D tilsette epoksy-silaner valgt blant gruppen som utgjøres av forbindelser med formler:



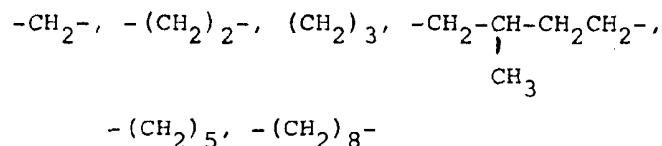
hvor i symbolet G representerer en alkylgruppe med 1 til 4 karbonatomer, fenyl; symbolet G' representerer en

alkylgruppe med 1 til 3 karbonatomer, β -metoksyetylgruppen; symbolet G'' representerer et hydrogenatom, en alkylgruppe med 1 til 3 karbonatomer, symbolet Q representerer et alkylene-radikal med 1 til 10 karbonatomer, symbolet f representerer 0 eller 1, symbolet g representerer 0 eller 2, og symbolet d representerer 0 eller 1.

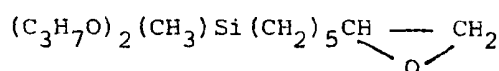
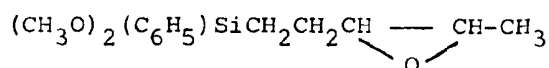
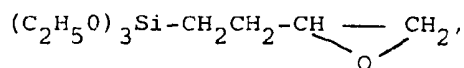
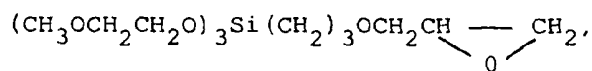
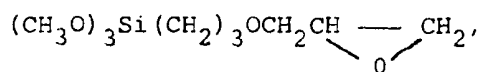
Som eksempel på alkylradikaler med 1 til 4 karbonatomer representert ved G kan nevnes metyl, etyl, n-propyl, n-butyl.

Som eksempel på alkylradikaler med 1 til 3 karbonatomer representert ved G' og G'' kan nevnes metyl, etyl, n-propyl, isopropyl.

Som eksempel på alkylene-radikaler med 1 til 10 karbonatomer representert ved Q kan nevnes radikalene med formler:

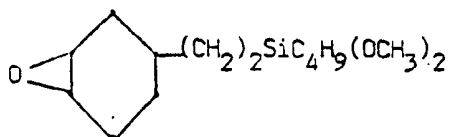
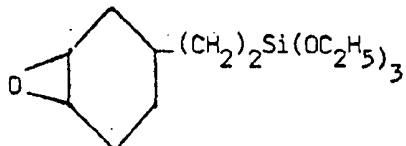
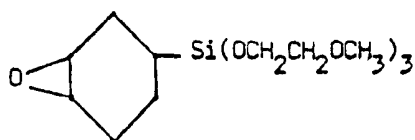
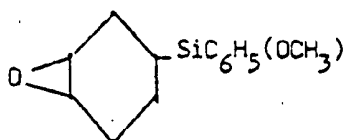
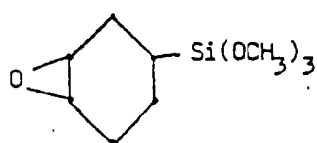
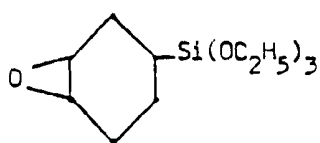
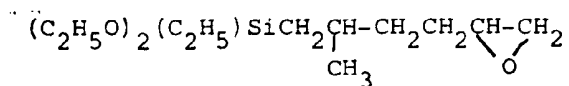


Mer spesielt kan de følgende epoksysilaner som tilsvarer de ovennevnte formler for de forskjellige betydninger av G, G', G'', Q, d, f og g være



159663

17



Fremstillingsmåten og egenskapene av disse epoksysilaner er beskrevet i den kjemiske litteratur og mer spesielt i de franske patentskrifter 1.185.009, 1.526.291 og 1.548.971. Disse epoksysilaner innføres i mengder på høyst 8 deler og foretrukket 0,1 til 6 deler pr. 100 deler polymer A. Man velger foretrukket epoksysilaner med glycidoksypropylgrupper forbundet til silisiumatomer (de tilsvarende f.eks. de to første utviklede formler beskrevet i det foregående) på grunn av at de er industrielt tilgjengelige eller lette å fremstille.

Blandingene i samsvar med oppfinnelsen kan også inneholde andre forskjellige bestanddeler som ikke skal nevnes på nytt og som kan anvendes innenfor angjeldende kjemiske teknikk. Hvis man ønsker å oppnå elastomerer eller belegg er det nødvendig å innføre fyllstoffer som tillater forsterkning av de forskjellige mekaniske egenskaper. Fyllstoffene kan være uorganiske eller også organiske.

De uorganiske fyllstoffer er de vanlig anvendte forbrennings- silisiumoksyder eller utfelte silisiumoksyder hvor de fysikalsk-kjemiske egenskaper er tilpasset den påtenkte anvendelse. De forskjellige silisiumoksyder kan være underkastet en behandling for modifisering av deres overflateegenskaper for å gjøre dem spesielt hydrofobe. Naturen av de forskjellige midler for å modifisere overflateegenskapene er ikke kritisk. De anvendte midler er vanligvis av organosilikatnatur som silazaner (heksametyldisilazan), alkylsilaner (trimetylsilan), alkylalkoksysilaner (trimetyletoksysilan), alkylklorsilaner, alkenylklorsilaner, α , ω -dihydroksylerte organopolysiloksaner, cyklosiloksaner og er f.eks. beskrevet i de franske patentskrifter 2-356-596 og 3-295.952.

I tillegg kan blandingene, utover det behandlede silisiumdioksyd, inneholde andre fyllstoffer, som pulverisert kvarts, diatomejord, talkum, karbonblack, asbestfibre, etc.

Blant anvendbare organiske fyllstoffer kan nevnes tremel, sagflis, syntetiske fibre og cellulosefibre.

Den totale mengde av fyllstoff er selvfølgelig en funksjon av den påtenkte anvendelse. Derfor kan man i blandinger anvendt for fremstilling av belegg eller fugemasser innblande generelt 5 til 50 vekt% og foretrukket 10 til 40 vekt% behandlet silisiumoksyd fra forbrenning eller utfelling.

Blandingene i samsvar med oppfinnelsen kan finne anvendelse innen andre områder enn dem som er nevnt. De tillater oppnåelse av overtrekksprodukter som lakk og maling og de inneholder da pigmenter og eventuelle andre tilsetningsmidler som anti-strukturmidler, termiske stabiliseringsmidler, tiksotropiske midler, korrosjonsinhibitorer etc.

Blandingene kan fremstilles ved enkel blanding ved vanlig temperatur av bestanddelene A, B, C, D og eventuelt de i det foregående nevnte tilsetningsmidler.

Rekkefølgen for innlemmelsen av disse bestanddeler kan være vi kårlig, men det er ofte mer praktisk først å blande polymerene A og B eventuelt tilsatt α , ω -bis-(triorganosiloksy)diorganopolysiloksanene og deretter å tilsette fornetningsmidlet C, de katalytiske systemer D og eventuelt epoksysilanene.

Blandingene, etterlatt i beholdere som er åpne mot den omgivende luft, er stabile i minst 15 timer ved vanlig temperatur. De frembyr da fordelene med at de ikke geldannes i impregneringsbeholderne som inneholder tilførselen til de industrielle impregneringsanlegg. Dette letter i stor grad den industrielle fremstilling av impregneringsprodukter.

For langvarig lagring er det imidlertid nødvendig at blandingene oppbevares i to deler som blandes før anvendelsen, idet den ene av de to deler kan omfatte bestanddelene A, B, C og eventuelt α , ω -bis(triorganosiloksy)-diorganopolysiloksanoljene og epoksysilanene og den annen del de katalytiske systemer D. Det kan også være fordelaktig i den ene av de to deler bare å anordne polymerene A og B eventuelt tilsatt α , ω -bis(triorganosiloksy)-diorganopolysiloksanoljene og i den annen del fornetningsmidlene C og de katalytiske systemer D som eventuelt er tilsatt epoksysilanene. Denne oppbevaringsmåte tillater meget lett variering av forholdet polymer/fornetnings

159663

20

midler pluss katalytiske systemer som en funksjon av de mengder polymerer som ønskes avsatt på de substrater som skal behandles.

Blandingene kan som allerede nevnt anvendes for belegning eller impregnering av forskjellige materialer, som materialer av metall, cellulose, hel- eller halv-syntetiske plastmaterialer og materialer på basis av asbestfibre etc.

Blandingene som skal tjene for belegning avsettes f.eks. ved hjelp av apparatur montert på industrielle maskiner som tillater avsetning i et tynt lag på ensartet måte av små mengder av flytende produkter. Blant disse apparater kan anvendes det såkalte "Hélioglissant" som hovedsakelig omfatter to sylindre anbragt over hverandre og som dreier seg i motsatt retning i forhold til hverandre med forskjellig hastighet og hvor regulering tillater avsetning av ønskede mengder av blandingene. Den sylinder som er anbragt nederst og som er neddykket i impregneringsbadet som inneholder blandingene tjener til å impregnere den sylinder som er anbragt øverst og denne avsetter da et jevnt lag av blandingene på de materialer som skal behandles.

Når de er anbragt på bærerene herder blandingene i løpet av noen sekunder ved sirkulering av bærerene i varme tunnelovner oppvarmet til 60 til 200°C. Passeringstiden gjennom disse ovner varierer fra 2 til 30 sekunder og er en funksjon av lengden av ovnen, hastigheten som de belagte bærere sirkulerer med og herdingstemperaturen. Bærere av cellulosematerial kan sirkulere med hastighet 200 m/min. med en passeringstid på 5 sekunder i en ovn bragt til temperaturer på omtrent 170-200°C, eller med hastighet 100 m/min. med en passeringstid på 10 sekunder i den samme ovn for en temperatur på omtrent 120-160°C.

De mengder blandinger som avsettes på materialet som skal behandles kan varieres alt etter den påtenkte anvendelse og utgjør f.eks. for papir 0,1 til 4 g/m². Disse mengder

avhenger av naturen av materialene og de anti-klebeegenskaper som etterstrebes. Således er de mengder som avsettes på ikke-porøse bærere (som meget raffinerte papirer behandlet med et barrierelag eller baner av plastmaterial) små og overstiger ikke $1,5 \text{ g/m}^2$ og er oftest 0,3 til 1 g/m^2 . I motsetning til dette, for porøse bærere, er det for å oppnå den samme grad av anti-klebeevne nødvendig å avsette større mengder på 1,2 til 2 g/m^2 og endog mer enn dette.

De herdede lag av blandingene gir bærerene, som de er anbragt på, meget gode hydrofobe egenskaper og i det enkelte tilfelle anti-klebeegenskaper og disse bibeholdes over tid. Videre er de herdede lag motstandsdyktige overfor avgnidning og spesielt fjernes de ikke ved abrasjon ved passering av impregnerte bærere over transportsylindrer i maskiner for impregnering eller påføring av klebemiddel, idet slike sylindrer består av materialer hvor overflatene er mer eller mindre oppruet.

Blandingene i samsvar med oppfinnelsen kan også påføres alle materialer som til slutt kommer i kontakt med substanser som frigir fuktighet. Disse celluloseholdige eller syntetiske materialer som eventuelt er porøse, omfatter da de forskjellige typer av papir, som kraftpapir hvor raffineringsgraden kan være vilkårlig, såkalt krystallpapir og sulfittpapir, kartong, vegetabilsk pergament, papirer påført polyetylen eller karboksymetylcellulose, baner av regenerert cellulose (som cellofan) eller av cellulose-polyacetat, baner av plastmaterial som polyetylen, polypropylen, polyetylentereftalat og baner av metall, baner på basis av syntetiske fibre, glass eller asbest, ikke-vevede fibrøse materialer på basis av cellulosefibre eller syntetiske fibre, eller blandinger av slike fibre.

Materialene som er gjort anti-klebende anvendes som mellomlegg, separatorer, papirer og beholdere for transport, emballering av næringsmidler som frigir

fuktighet som fisk, grønnsaker, ost eller kaker og pålegg.

Blandingene i samsvar med oppfinnelsen kan tjene til impregnering av forskjellige sammensatte materialer på basis av asbest, tremasse, cellulosefibre og syntetiske fibre. De kan også tjene til fremstilling av forskjellige fugemasser, eventuelt anti-klebende og med en god motstand overfor vann og/eller hydrokarboner. Det forstås at de gode anti-klebeegenskaper oppnås ved valg av organopolysiloksanblandinger i samsvar med det ovennevnte.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

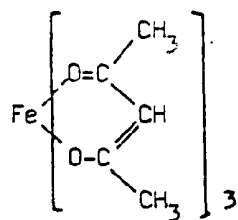
Eksemplen nr. 1

I en glassreaktor utstyrt med røreverk innføres:

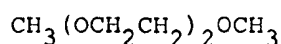
- 55 deler av en α , ω -dihydroksydimetylpolysiloksanolje med viskositet 750 mPa.s ved 25°C,
- 10 deler av en α , ω -dihydroksydimetylpolysiloksanolje med viskositet 100 mPa.s ved 25°C, og
- 35 deler av en metylpolysiloksanolje med viskositet 15 mPa.s ved 25°C som utgjøres av 25% enheter $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 72,5% enheter $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ og 2,5% enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ hvor 1,8 vekt% er hydroksylgrupper.

Hele blandingen omrøres i 10 min. Til innholdet i reaktoren tilsettes deretter 20 deler av en homogen blanding som utgjøres av 5,5 deler silan med formel $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$, 4 deler silan med formel $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, 0,5 deler silan med formel $\text{CH}_2\text{—CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ og 10 deler av en oppløsning

med 5% ferri-acetylacetonat med formel:



i dimetyleter av dietylenglykol med formel:



Innholdet i reaktoren omrøres på nytt i 10 min. Det oppnås en klar oppløsning ferdig til bruk med viskositet 400 mPa.s ved 25°C. Denne blanding påføres i mengde på 1 g/m² i et jevnt lag på en overflate av et kraftpapir som veier 85 g/m² (fremstilt fra en masse raffinert til 60° Shopper) belagt med et barrierelag av karboksymetylcellulose og superkalandrert.

Avsetningen av blandingen gjennomføres ved hjelp av en impregneringsdyse av typen "Hélioglissant" montert på en industriell maskin for bestrykning av papir.

Det avsatte lag herdes ved passering av det belagte papir med hastighet 180 m/min. gjennom en tunnelovn i maskinen bragt til 175°C. Passeringstiden for papiret er 5 sek.

På overflaten av papiret belagt med et tynt belegg av herdet silikon avsettes ved hjelp av en dyse 60 g/m² av en oppløsning av 40% i etylacetat av en klebende akryl-polymer markedsført under betegnelsen "SOLURON A 1030 E". Papiret, belagt med oppløsningen av klebemidlet, anbringes i 3 min. i en ventilert ovn bragt til 130°C og etterlates deretter i 15 min. ved vanlig temperatur. Det oppnås på papiret et lag med 24 g/m² klebemiddel.

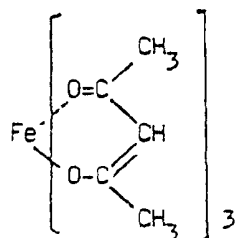
På dette lag påføres en film av polyetylentereftalat. Dette holdes på plass i 24 timer under et trykk på 24 g/cm^2 . Ved slutten av denne periode måles kraften som er nødvendig for å rive filmen av fra papiret. Avrivningen gjennomføres ved hjelp av et dynamometer hvor den ene av de to klemmer, som er fiksert, holder papiret og den andre trekker i en ende av filmen, oppvarmet på nytt til 180°C , med hastighet 25 cm/min . Man finner en meget svak avrivningskraft, nemlig $2,5 \text{ g}$ for en filmbredde på 1 cm .

Eksempel nr. 2

I en glassreaktor utstyrt med røreverk innføres:

- 45 deler av en α, ω -dihydroksymetylvinyldopolysiloksanolje med 95% enheter $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ og 5% enheter $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ med viskositet 500 mPa.s ved 25°C ,
- 45 deler av en metylpolysiloksanolje med viskositet 75 mPa.s ved 25°C og som utgjøres av 25% enheter $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 72,5% enheter $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ og 2,5% enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ med 1,8 vekt% hydroksylgrupper, og
- 10 deler silan med formel $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

Blandingen omrøres i 20 min. Til reaktorinnholdet tilsettes deretter 10 deler av en oppløsning av 5% ferri-acetyl-acetonat med formel:



i en blanding av organiske løsningsmidler, idet denne blanding utgjøres av ortodiklorbenzen og dimetyleter av

dietylenglykol med formel $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ i vektforholdet 50/50.

Reaktorinnholdet omrøres i 10 min. og det dannes en klar blanding med viskositet 250 mPa.s ved 25°C. Denne blanding påføres i en mengde på 1,2 g/m² i et jevnt lag på den glatte overflate av et grått kraftpapir med vekt 70 g/m² (fremstilt fra en masse raffinert til 45° Shopper) belagt med et barriernelag på basis av stivelse og friksjonsbehandlet.

Avsetningen av blandingen gjennomføres som angitt i eksempel 1. Det avsatte lag herdes deretter ved passering av det belagte papir med hastighet 90 m/min. i en tunnelovn i maskinen bragt til 150°C. Passeringstiden for papiert er 10 sek. Deretter bestemmes den anti-klebende karakter overfor klebemidler av overflaten av papiert belagt med silikon, idet man arbeider ved hjelp av prosessen beskrevet i eksempel 1 ved avsetning av et lag med 24 g/m² akrylklebemiddel, påføring på klebemidlet av en film av polyetylentereftalat og opprettholdelse av denne påføring i 24 timer og deretter avrivning av filmen.

Man finner en avrivningskraft på 3,5 g for en film med bredde 1 cm.

Eksempel nr. 3

I en glassreaktor utstyrt med røreverk innføres:

- 30 deler av en α , ω -dihydroksymetylpolysiloksanolje med viskositet 750 mPa.s ved 25°C,
- 10 deler av en α , ω -dihydroksymetylpolysiloksanolje med viskositet 100 mPa.s ved 25°C,
- 40 deler av en metylpolysiloksanolje med viskositet 50 mPa.s ved 25°C, som utgjøres av 25% enheter

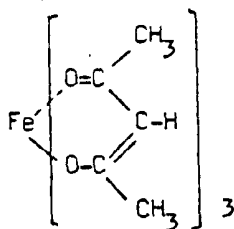
159663

26

$\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 72,5% enheter $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ og 2,5% enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ med 1,8 vekt% hydroksylgrupper, og

- 10 deler metylglykolsilikat $\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_4$

Blandingen omrøres i 20 min. Til reaktorinnholdet tilsettes 10 deler av en oppløsning av 5% ferri-acetylacetonat med formel:



i dimetyleter av dietylenglykol $\text{CH}_3(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_3$

Reaktorinnholdet omrøres på nytt i 10 min. Det dannes en klar oppløsning med viskositet 100 mPa.s ved 25°C og med en stabilitet på over 24 timer.

Denne blanding anvendes for impregnering av en sammensetning som utgjøres av en metallbane innført mellom eventuelt forbehandlede stivelseskartonger med harpikser av typen fenolformaldehyd, epoksyakrylnitril, etc.

Denne impregnering gjennomføres i selve badet, i løpet av 1 min., etterfulgt av en avsugning i 1 min. og en pressebehandling mellom sylindre.

Polymeriseringen sikres ved gjennomføring av den belagte sammensetning i en luftet tunnelovn i løpet av 30 sek. ved 150°C.

Pakningen behandlet på denne måte frembyr utmerkede anti-klebeegenskaper overfor metall i varme og under trykk (festet ved f.eks. 150°C under 250 kg/cm^2 i 4 timer). Videre frembyr pakningen meget gode egenskaper med hensyn til vannavstøtning og motstand mot oljer i varme og under trykk (mer enn 5 kg/cm^2 ved 100°C).

Eksempel nr. 4

I en valse-blander innføres progressivt:

- 15 deler av en α , ω -dihydroksymetylpolysiloksanolje med viskositet 3500 mPa.s ved 25°C , og
- 5 deler silisiumdioksyd av typen "aérosil" av såkalt "behandlet" forbrenningstype med spesifikk overflate $\text{BET } 60\text{ m}^2/\text{g}$ (AE 60).

Etter 1 times blanding innføres suksessivt:

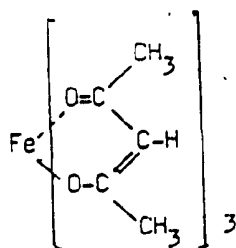
- 30 deler av en metylpolysiloksanolje med viskositet 50 mPa.s ved 25°C som ugjøres av 25% enheter $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, 72,5% enheter $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ og 2,5% enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ med 1,8 vekt% hydroksylgrupper,
- 20 deler av en α , ω -dihydroksymetylpolysiloksanolje med viskositet 150 mPa.s ved 25°C ,
- 10 deler av en α , ω -dihydroksymetylpolysiloksanolje med viskositet 100 mPa.s ved 25°C ,
- 6 deler metylglykolsilikat $\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_4$, og
- 4 deler metyltrismetoksyetoksysilan $\text{CH}_3-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$

Etter 20 minutters blanding tilsettes:

159663

28

- 10 deler av en 5% oppløsning i metyletylketon av ferri-acetylacetonat med formel:



Etter 10 minutters omrøring oppnås en gjennomskinnelig oppløsning med viskositet 850 mPa.s ved 25°C.

Denne blanding anvendes for lakking av en forbehandlet pakning som i eksempel 4.

Lakkingen foretas ved klassisk påstrykningsteknikk (såkalt racle-kniv) i mengde 30 g/m².

Polymeriseringen sikres ved gjennomføring av det bestrøkte kompleks i en luftet tunnelovn i løpet av 30 sek. ved 150°C.

Pakningen behandlet på denne måte har egenskaper som angitt i eksempel nr. 3 med en elastomerkarakter av overflaten som tillater absorbering av ujevnheter på de overflater hvorpå den anvendes.

Eksempel nr. 5

Forsøk gjennomføres analogt med eksempel 3 ved fremstilling av en blanding ved enkel erstatning av de 10 deler 5% oppløsning av ferri-acetylacetonat i dimetyleter av dietylenglykol, med 10 deler av en 5% oppløsning av zirkoniumoktoat i etylglykolacetat.

Denne blanding anvendes for fremstilling av en pakning ved en metode analog med den som er beskrevet i eksempel 3. Herdingen sikres ved gjennomføring i løpet av 60 sek. i en tunnelovn holdt ved 150°C. Pakningen frembyr utmerkede anti-klebeegenskaper og er hydrofob og er motstandsdyktig overfor varme oljer og under trykk.

159663

30

PATENTKRAV

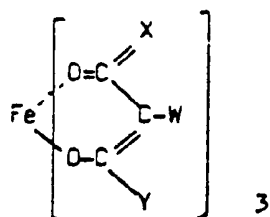
1. Organopolysiloksanblandinger omfattende:

- a) et α, ω -dihydroksylert polydiorganopolysiloksan (polymer A) med viskositet målt ved 25°C mellom 5 og 100.000 mPa.s og som hovedsakelig utgjøres av enheter med formel Z_2SiO hvori symbolene Z, like eller forskjellige, representerer:
- alkyl- eller halogenalkylradikaler med 1 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 7 kloratomer og/eller fluoratomer,
 - alkenylradikaler med 2 til 4 karbonatomer,
 - cykloalkyl- eller halogencykloalkylradikaler med 3 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer,
 - aryl-, alkylaryl- og halogenaryl-radikaler med 6 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer, eller
 - cyanalkylradikaler med 3 til 4 karbonatomer,
- b) et polyorganopolysiloksan (polymer B) med 1,60 til 1,95 organiske radikaler pr. silisiumatom og med viskositet fra 30 mPa.s til 3000 mPa.s ved 25°C, med 0,2 til 10% hydroksylgrupper, og som utgjøres av enheter valgt blant enheter med formel $RSiO_{1,5}$, R_2SiO og $R_3SiO_{0,5}$ hvori symbolene R, like eller forskjellige, representerer:
- alkyl- eller halogenalkyl-radikaler med 1 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 7 kloratomer og/eller fluoratomer,

- alkenylradikaler med 2 til 4 karbonatomer,
 - cykloalkyl- eller halogencykloalkyl-radikaler med 3 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer,
 - aryl-, alkylaryl- og halogenaryl-radikaler med 6 til 8 karbonatomer og inneholdende 1 til 4 kloratomer og/eller fluoratomer, eller
 - cyanalkylradikaler med 3 til 4 karbonatomer,
- c) et fornetningsmiddel med polyalkoksysilylgrupper, og
- d) en katalysator,

karakterisert ved at katalysatoren er et metallorganisk chelat eller kompleks av jern eller zirkonium som er oppløselig i organopolysiloksanblandingene.

2. Blandinger som angitt i krav 1, karakterisert ved at det metallorganiske kompleks av jern har formelen



hvor symbolen X representerer et hydrogenatom, alkyl med 1 til 4 karbonatomer som metyl, etyl, n-propyl, n-butyl; fenyl; alkoksyl med 1 til 3 karbonatomer som metoksyl, etoksyl, n-propoksyl, symbolen W representerer et hydrogenatom, metyl, acetyl og symbolen Y representerer metyl eller fenyl.

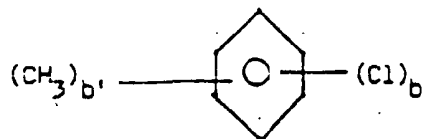
159663

32

3. Blandinger som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at det metallorganiske chelat eller kompleks av jern eller zirkonium er innført i form av en oppløsning i et organisk løsningsmiddel som er blandbart med organopolysiloksanblandingen.

4. Blandinger som angitt i krav 3, karakterisert ved at løsningsmidlet for det metallorganiske chelat eller kompleks av jern eller zirkonium er valgt blant:

- (i) monoetylenglykolderivater med formel $\text{TO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OT}$ hvori symbolene T, like eller forskjellige, representerer radikalet med formel CH_3CO , metyl, etyl, n-propyl, n-butyl,
- (ii) derivater av dietylenglykoler med formel $\text{T}'\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{T}'$, hvori symbolene T', like eller forskjellige, representerer radikalet med formel CH_3CO , metyl, etyl, idet symbolene T' ikke samtidig representerer radikalet CH_3CO , og som er flytende ved vanlig temperatur, og
- (iii) aromatiske hydrokarboner med formel



hvori symbolet b representerer 1 eller 2 og symbolet b' representerer 0 eller 1.

5. Blandinger som angitt i krav 1 - 4, karakterisert ved at:
- polydiorganopolysiloksanet (polymer A) hovedsakelig ut-

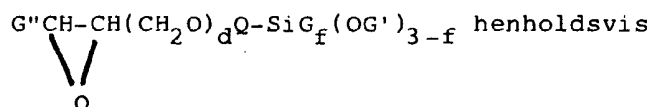
gjøres av enheter med formel Z_2SiO hvori Z, like eller forskjellige, representerer metyl, etyl, n-propyl, vinyl, fenyl, idet minst 85% av disse radikalene er metylradikaler, høyst 10% er fenylradikaler og høyst 5% er vinylradikaler,

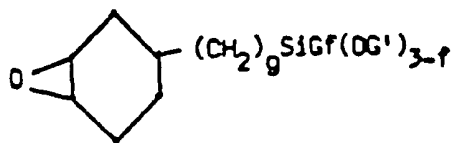
- polyorganopolysiloksanet (polymer B) er slik at de forskjellige enheter tilsvarende symbolet R representerer metyl, etyl, n-propyl, vinyl idet minst 90% av disse radikalene er metylradikaler og høyst 5% er vinylradikaler.

6. Blandinger som angitt i krav 1 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder:

- a) 100 deler polymer A,
- b) 30 til 120 deler polymer B,
- c) 8 til 35 deler fornetningsmiddel med polyalkoksysilylgrupper, og
- d) 6 til 40 deler katalysator i form av et katalytisk system som utgjøres av en oppløsning inneholdende 1 til 10% (vekt/vekt) av et metallorganisk chelat eller kompleks av jern eller zirkonium oppløst i et løsningsmiddel som er blandbart med polysiloksanblandingen.

7. Blandinger som angitt i krav 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder epoksy-silaner valgt blant gruppen som utgjøres av forbindelser med formel:





hvor symbolen G representerer metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, fenyl, symbolen G' representerer metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, β -metoksyetylradikaler, symbolen G'' representerer et hydrogenatom, metyl, etyl, n-propyl, symbolen Q representerer et alkylradikal med 1 til 10 karbonatomer, symbolene f representerer 0 eller 1, symbolen g representerer 0 eller 2 og symbolen d representerer 0 eller 1.

8. Anvendelse av blandningene angitt i krav 1 - 7 for belegning eller impregnering av materialer, spesielt for belegning eller impregnering av materialer på basis av asbest eller cellulosederivater eller hel- eller halvsyntetiske plastmaterialer.