

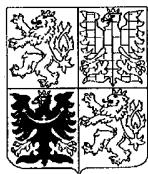
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2360

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.12.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.12.1996**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/9616378**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FR97/02443**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/29498**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 83/06

C 09 K 3/10

C 08 K 5/55

(71) Přihlašovatel:

RHODIA CHIMIE, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Původce:

Cotting Marie-Christine, Bron, FR;

Joubert Gérard, Pont Evague, FR;

Loubet Olivier, Lyon, FR;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Použití silikonových kompozic zesít'ovatelných
kationtovým mechanismem účinkem
ultrafialového záření a fotoiniciátoru
oniumborátového typu pro povlaky pro plošná
těsnění, zejména pro těsnění hlavy válce**

(57) Anotace:

Zesít'ovatelné silikonové kompozice obsahují alespoň jeden polyorganosiloxan, např. polydimethylsiloxan substituovaný funkčními epoxy nebo vinyloxy skupinami, a účinné katalytické množství alespoň jedné iniciátorové soli, např. organokovových komplexů, jejichž anion obsahuje alespoň jeden atom bóru vázaný k alespoň jednomu substituovanému fenylu. Tyto kompozice jsou zesít'ovatelné kationtovým mechanismem působením ultrafialového záření. Používají se pro impregnaci nebo lakování plošných těsnění např. těsnění hlavy válce.

177130/HK

Použití silikonových kompozic zesíťovatelných kationtovým mechanismem účinkem ultrafialového záření a fotoiniciátoru oniumborátového typu pro povlaky pro plošná těsnění, zejména pro těsnění hlavy válce

Oblast techniky

Vynález se týká silikonových kompozic na bázi organofunkčních polyorganosiloxanů (POS) zesíťovatelných kationtovým mechanismem aktivací realizovanou světelným zářením, výhodně ultrafialovým zářením, nebo/a svazkem elektronů nebo/a působením tepelné energie.

Vynález se zejména týká použití takových kompozic pro ošetření plošných těsnění, zejména pro impregnaci nebo lakování těsnění hlavy válce spalovacích motorů.

Vynález se obzvláště týká použití těchto kompozic zesíťovatelných kationtovým mechanismem působením ultrafialového záření, například k impregnaci plochých těsnění (těsnění hlavy válce) nebo/a pro přípravu antiadhezivních povlaků na rozmezí mezi blokem motoru a hlavou válce tepelných motorů, přičemž uvedeným rozmezím je výhodně samotné těsnění hlavy válce.

Dosavadní stav techniky

Silikonovými kompozicemi používanými k uvedeným účelům až dosud nebyly silikonové kompozice zesíťovatelné kationtovým mechanismem působením ultrafialového záření.

Správná funkce spalovacího motoru vyžaduje silnou soudržnost statických součástí motoru, dokonalé mazání pohyblivých součástí motoru a účinné chlazení soustavy bloku motoru. Těsnění hlavy válce má dvojí funkci: v průběhu spalování zajišťuje soudržnost demontovatelné

soustavy tvořené blokem motoru a hlavou válce a utěsnění křižujících se cirkulací chladicí vody (voda, ke které byly přidány glykol a alkalická činidla), oleje a plynů.

Těsnění hlavy válce mohou být vyrobena z velmi složitých kompozitních materiálů obsahujících kovové jádro zhotovené z jemně perforované kovové fólie, kartón (výhodně prostý asbestu) tvořený organickými vlákny a anorganickými plnivy, obrubové kroužky, jejichž velikost a poloha odpovídá velikosti a poloze spalovacích komor, a obrubník zhotovený ze silikonového elastomeru pro utěsnění případných netěsností na povrchu těsnění.

Těsnění hlavy válce mohou být také jednoduše vytvořeny z jedné nebo několika kovových fólií pokrytých elastomerním povlakem kaučuku NBR nebo fluorovaným elastomerním povlakem Vitonova typu (viz například JP-A-082 09 113).

Těsnění hlavy válce jsou před jejich použitím podrobena dvěma typům zpracování za použití silikonů, kterými jsou:

- 1) impregnační zpracování provedené za účelem vyplnění prázdných míst, čímž se karton těsnění stane hydrofóbní a zlepší se jeho tepelné chování, a
- 2) lakovací zpracování provedené za účelem snížení koeficientu tření těsnění a dosažení dobré anti-adheze.

Kromě těchto dvou zpracování se na těsnění hlavy válce nanáší metodou síťového tisku obrubník ze silikonového elastomeru.

Impregnace těsnění hlavy válce za použití zesítovatelných silikonů se doporučuje v případě, kdy je nosič těsnění porézní. Taková impregnace zajistí těsnost těsnění proti průniku provozních tekutin spalovacího motoru (oleje, nafta, topný olej, chladicí kapalina nebo spaliny). Kromě toho impregnace poskytne těsnění určitou míru stlačitelnosti, kterou těsnění musí mít v průběhu zplošťování, ke kterému dochází při utahování hlavy válce.

Po sejmutí hlavy válce z bloku motoru musí jít těsnění snadno oddělit od hlavy válce a nesmí tedy silně lpět na povrchu hlavy válce. Je proto důležité, aby obě strany těsnění měly antiadhezivní charakter a právě zajištění tohoto antiadhezivního charakteru povrchu těsnění je jedním ze základních úkolů lakování za použití zesítovatelných silikonových kompozic. Takové lakování za použití silikonů nejen že přispívá k nepropustnosti těsnění ale chrání také těsnění proti možnému poškození v průběhu chodu motoru (mechanické namáhání: tepelné namáhání nebo/a stříhové napětí: zahřátí/chlazení).

Konvenčně používanými impregnačními činidly a laky jsou kompozice tvořené silikonovými oleji nebo pryskyřicemi s nízkou viskozitou obsahující funkční skupiny SiOH nebo SiH (US-A-4,720,316, EP-A-272,382) nebo Si-vinylové skupiny (DE-A-3,731,032, US-A-4,499,135) nebo směsi silikonového oleje nebo pryskyřice obsahující funkční skupiny SiH a silikonového oleje nebo pryskyřice obsahující Si-vinylové funkční skupiny (DE-A-3,718,559, EP-A-471,979, DE-A-3,544,740) a schopné zesítování při vysoké teplotě (obecně při teplotě vyšší než 100°C) v přítomnosti kovových katalyzátorů, jakými jsou soli cínu, titanu, zirkonia nebo platiny, nebo peroxidu.

Kompozice na bázi silikonového oleje nebo pryskyřice obsahující funkční jednotky SiOH , SiH , Si-vinyl nebo SiH/Si-vinyl mají vždy alespoň jeden z následujících nedostatků:

- směs tvořená silikonovou matricí a katalyzátorem je nestabilní při okolní teplotě (zejména v nepřítomnosti rozpouštědla), přičemž tato nestabilita se odráží ve zvýšené viskozitě nebo dokonce ve zgelo-
vatění impregnační nebo lakovací lázně, což mnohdy vyžaduje nahrazení impregnační nebo lakovací lázně dvoustupňovým zpracováním, přičemž například patent US 4,720,316 a patent EP-A-272,382 doporučují pou-

žití katalyzátoru v průběhu výroby kartonu a teprve potom impregnaci vysušeného kartonu silikonovým olejem majícím skupiny SiH,

- často je nezbytné dispergovat směs silikon + katalyzátor v organickém rozpouštědle za účelem zvýšení stability a snížení viskozity uvedené směsi, což je nevýhodné vzhledem k použití rozpouštědel (toxicita, nutnost pracovat v bezpečných zařízeních, použití zařízení pro recyklování rozpouštědel a podobně), a
- ceny výchozích materiálů jsou vysoké, zejména v případě vinylovaných olejů nebo pryskyřic případně použitých v kombinaci s oleji nebo pryskyřicemi majícími funkční skupiny SiH a s platinovým katalyzátorem, přičemž tyto směsi mohou být velmi stabilní při okolní teplotě, zejména v přítomnosti platinového inhibitoru, avšak jsou drahé vzhledem k použití vinylovaných olejů nebo pryskyřic.

Při hledání nových silikonových kompozic pro ošetření těsnění hlavy válce s cílem dosažení pokroku oproti výše uvedeným známým kompozicím (francouzská přihláška č. 2,697,532 firmy Rhône Poulenc) bylo navrženo použití silikonové kompozice zesíťovatelné hydrosilylací a obsahující POS α,ω -diOH, POS mající jednotku typu PMHS a ethinylcyklohexanol (posledně uvedená sloučenina umožňuje vytvořit pryskyřice mající silanolovou funkční skupinu), přičemž poměr SiH k SiOH uvažovaného POS je roven asi 10/1 až 30/1 a kompozice rovněž obsahuje polyadiční katalyzátor Karstedtova typu.

I když taková kompozice vede ke zlepšením, pokud jde o stabilitu, reaktivitu a aplikační pružnost, přece jen zesíťování vlastní tomuto typu kompozice vyžaduje náročné zahřívání na zvýšenou teplotu (160 °C) po dobu 5 až 10 minut. Tato etapa má obzvláště nepříznivý dopad na produktivitu průmyslového způsobu ošetření nebo povlečení

těsnění hlavy válce za použití silikonů. V takovém případě je nezbytné použít sofistikované a nákladné zařízení, jakým je například dlouhý vyhřívaný tunel. Zdá se proto, že ani tyto silikonové kompozice zesítovatelné polyadici a použité pro povlékání těsnění hlavy válce ještě zcela nepřispívají k uspokojivému vyřešení problému impregnace a ošetření těsnění hlavy válce, které by splňovalo požadavky antiadheze a stlačitelnosti těsnění, jakož požadavky kladené na produktivitu a ziskovost výroby těsnění v průmyslovém měřítku.

Francouzská patentová přihláška č. 2,722,203 popisuje aplikaci zesítovatelného fluorosilikonového povlaku na těsnění hlavy válce. Takový povlak se získá ze silikonové kompozice zesítovatelné hydrosilylací působením tepla, ultrafialového záření nebo svazku elektronů. Tato kompozice obsahuje vinylovaný fluorsilikon, POS nesoucí jednotky SiH, platinový hydrosilylační katalyzátor, kondenzační katalyzátor peroxidového typu a případně rozpouštědlo halogenovaného, esterového nebo acetonového typu. Podklad, na který může být tato kompozice nanесena, je popsán jako podklad, který má výhodně silikonový charakter. Tento povlak je převážně použit za účelem snížení nepropustnosti těsnění hlavy válce pro olej. Jde o relativně silný povlak: 0,1 až 10 mm, který je charakterizován relativně dlouhou několikaminutovou dobou zesíťení a který musí být za účelem zesíťení aktivován zahřátím a to dokonce i v případě, kdy se použije ultrafialové záření. Ani tento povlak proto nepředstavuje uspokojivé řešení, pokud jde o požadavky spojené s průmyslovou produkcí ve velkém měřítku. Kromě toho skutečnost, že zesíťení této fluorosilikonové kompozice je založeno na SiH/SiVi-hydrosilylačním mechanismu, znamená, že zde dochází k problémům souvisejícím se stabilitou.

Rovněž patent US č. 5,260,348 popisuje silikonovou kompozici zesítovatelnou kondenzačním mechanismem za

použití ultrafialového záření. Taková kompozice je užitečná při přípravě antiadhezního povlaku (uvolnitelný povlak), zejména pro těsnění hlavy válce. Tato kompozice obsahuje POS α,ω -diOH polydimethylsiloxanového nebo polydifluoralkylsiloxanového typu, zesítovací činidlo methyl- nebo ethyltriacetoxysilanového nebo methyltribenzosilanového typu a fotoiniciátor tvořený oniovou (jodoniovou solí), přičemž partnerským aniontem je BF_4^- nebo SbF_6^- . Tyto silikonové kompozice zesítovatelné kondenzací působením ultrafialového světla mají být vystaveny dodatečné tepelné aktivaci za účelem dosažení rozumně dlouhých zesítovacích časů. Je zřejmé, že tato tepelná aktivace komplikuje průmyslovou aplikaci ve velkém měřítku.

Partnerským aniontem, použitím kterého se dosáhne nejlepšího zesítení za použití ultrafialového světla, je SbF_6^- , avšak bylo zjištěno, že jeho nedostatkem je jeho toxicita.

Je tedy třeba konstatovat, že v rámci dosavadního stavu techniky neexistuje zesítovatelná silikonová kompozice, která by zcela zplňovala požadavky specifické aplikace, jakou je impregnace nebo/a povlečení plošných těsnění a zejména těsnění hlavy válce. Specifické požadavky kladené na impregnaci a lakování těsnění hlavy válce, kterými jsou schopnost učinit těsnění nepropustným, stlačitelnost, antiadheze, stabilita a jednoduchost použití a výroby, nejsou zcela splněny žádnou až dosud známou zesítovatelnou silikonovou kompozicí.

Při tomto stavu technických vědomostí je jedním ze základních cílů vynálezu získat zesítovatelnou silikonovou kompozici pro impregnaci nebo lakování plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce, která by neměla nedostatky dosavadního stavu techniky a která by nabízela způsob aplikace a přípravy/zesítení silikonového povlaku, který je rychlý, který nevyžaduje náročné technické vybavení nebo

vysokou teplotu a který umožňuje získat dostatečně antiadhezivní lakový povlak mající vhodné mechanické vlastnosti.

Dalším podstatným cílem vynálezu je najít zesítovatelnou silikonovou kompozici pro impregnaci nebo/a lakování plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce, která by byla ekonomická a která by nezahrnovala toxická rozpouštědla.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob povlékání plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce, impregnací nebo/a lakováním za použití zesítovatelné silikonové kompozice, který by byl snadno použitelný, ekonomický a rychlý a který by poskytoval silikon-obsahující těsnění hlavy válce, které je antiadhezivní a dobře plní funkci v rámci dané aplikace.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout plošné těsnění a zejména těsnění hlavy válce povlečené nebo/a impregnované antiadhezivní a stlačitelnou zesítovatelnou silikonovou kompozicí, které splňuje veškeré výše specifikované požadavky.

Podstata vynálezu

Nyní bylo po četných experimentech a studiích s překvapením a neočekávatelně zjištěno, že pro splnění výše uvedených cílů je nutné použít silikonové kompozice zesítovatelné kationtovým mechanismem, výhodně aktivací ultrafialovým zářením, ve kterých je iniciátorem oniumborát nebo/a borát organokovových solí, jehož odlišujícím znakem je to, že má borátový partnerský aniont (protianiont) zcela specifického charakteru, a zejména to, že obsahuje borátový atom vázaný k alespoň jednomu fenylovému radikálu substituovanému alespoň jednou elektrofilní (elektroatraktivní) skupinou. Kromě této výhodné volby

29.06.99

iniciátoru byla izolována skupina polyorganosiloxanů nesoucích organofunkční můstkové skupiny (G_{fp}) zesíťovatelné kationtovým mechanismem, například epoxidového nebo vinyletherového typu, přičemž v těchto sloučeninách jsou skupiny G_{fp} přítomné v množství alespoň rovném 0,01 ekvivalentu na kilogram polyorganosiloxanu.

Takto se vynález týká použití:

- za účelem realizace impregnace nebo impregnací nebo antiadhezivního povlaku nebo povlaků provedených na rozmezí bloku motoru a hlavy válce a aplikovaných na plošná těsnění, zejména hlavy válce,
- kompozic na bázi alespoň jednoho polyorganosiloxanu zesíťovatelného kationtovým mechanismem a účinného katalytického množství alespoň jedné iniciátorové soli (PA),

přičemž podstata uvedeného použití spočívá v tom, že

i) iniciátorová sůl (PA) je tvořena alespoň jedním oniumborátem prvku ze skupiny 15 až 17 Periodického systému prvků (Chem. and Eng. News, sv.63, č.5, 26,4.únor 1985) nebo organokovového komplexu prvku ze skupiny 4 až 10 Periodického systému prvků (stejný odkaz),

□ přičemž kationtová část uvedeného borátu je zvolena z množiny zahrnující

1) oniové kationty obecného vzorce I



ve kterém:

- A znamená prvek ze skupiny 15 až 17, jakým je například I, S, Se, P nebo N,
- R^1 znamená karbocyklickou nebo heterocyklickou

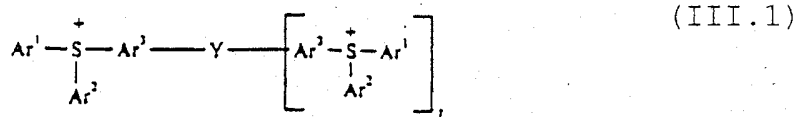
arylovou skupinu obsahující 6 až 20 uhlíkových atomů, přičemž heterocyklická skupina může jako heteroatomy obsahovat dusík nebo síru,

- R^2 znamená R^1 nebo lineární nebo rozvětvenou alkylovou nebo alkenylovou skupinu obsahující 1 až 30 uhlíkových atomů, přičemž skupiny R^1 a R^2 jsou případně substituovány alkoxy-skupinou obsahující 1 až 25 uhlíkových atomů, alkylovou skupinou obsahující 1 až 25 uhlíkových atomů, nitro-skupinou, chlorem, bromem, kyano-skupinou, karboxy-skupinou, esterovou skupinou nebo merkapto-skupinou,
- n znamená celé číslo od 1 do $v+1$, kde v znamená valenci prvku A ,
- m znamená celé číslo od 0 do $v-1$, přičemž $n+m = v+1$,

2) oxoisothiochromaniové kationty popsané v patentové přihlášce WO 90/11303, zejména sulfoniovou sůl 2-ethyl-4-oxoisothiochromania nebo 2-dodecyl-4oxoisothiochromania,

3) sulfoniové kationty, ve kterých kationtová část obsahuje

→ 3.1. alespoň jeden polysulfoniový subjekt obecného vzorce III.1



ve kterém

- symboly Ar^1 , které mohou být stejné nebo odlišné, znamenají každý jednovalenční fenylovou nebo naftylovou skupinu případně substituovanou jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující přímou nebo

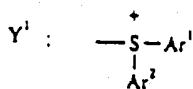
rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, přímou nebo rozvětvenou alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, skupinu -OH, skupinu -COOH, -COO-alkylesterovou skupinu, ve které je alkylovým zbytkem přímý nebo rozvětvený zbytek obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, a skupinu vzorce $-Y^4-Ar^2$, ve kterém symboly Y^4 a Ar^2 mají významy uvedené bezprostředně níže,

- symboly Ar^2 , které jsou stejné nebo odlišné jeden od druhého nebo od Ar^1 , znamenají každý jednovalenční fenylovou nebo naftylovou skupinu případně substituovanou jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, přímou nebo rozvětvenou alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, skupinu -OH, skupinu -COOH nebo -COO-alkylesterovou skupinu, ve které je alkylová část tvořena přímým nebo rozvětveným zbytkem obsahujícím 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů,
- symboly Ar^3 , které jsou stejné nebo odlišné, znamenají každý jednovalenční fenylovou nebo naftylovou skupinu případně substituovanou jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, přímou nebo rozvětvenou alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, skupinu -OH, skupinu -COOH nebo -COO-alkylesterovou skupinu, ve které je alkylová část tvořena přímým nebo rozvětveným zbytkem obsahujícím 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů,

29.06.99

t znamená celé číslo od 0 do 1,
při zachování dodatečných podmínek, podle kterých:

- + když $t = 0$, potom symbol Y znamená monovalenční skupinu Y^1 znamenající skupinu vzorce



ve kterém mají symboly Ar^1 a Ar^2 výše uvedené významy,

- + když $t = 1$:

- * jednak potom symbol Y znamená dvouvalenční skupinu mající následující významy Y^2 až Y^4 :

- Y^2 : skupina vzorce



ve kterém symbol Ar^2 má výše uvedené významy,

- Y^3 : jednoduchá valenční vazba,
- Y^4 : dvouvalenční zbytek zvolený z množiny zahrnující



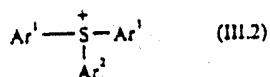
přímý nebo rozvětvený alkylenový zbytek obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů a zbytek vzorce $-Si(CH_3)_2O-$,

- * a jednak, a to pouze v případě, kdy symbol Y znamená Y^3 nebo Y^4 , mají Ar^1 a Ar^2 (terminální) kromě výše uvedených významů možnost být vzájemně spojeny zbytkem Y' tvořeným Y^1 znamenajícím jednoduchou valenční vazbu nebo Y'^2 zname-

najícím dvouvalenční zbytek zvolený ze zbytků uvedených ve spojitosti s definicí Y^4 , který je vložen mezi dva protilehlé uhlíkové atomy nacházející se na každém aromatickém kruhu v poloze ortho vzhledem k atomu uhlíku, který je přímo vázán ke kationtu S^+ ,

→ 3.2. nebo/a alespoň jeden monosulfoniový subjekt

mající jediné kationtové centrum S^+ na mol kationtu a obsahující ve většině případů subjekt obecného vzorce



ve kterém Ar^1 a Ar^2 mají významy uvedené výše v souvislosti se vzorcem III.1, včetně možnosti přímého vzájemného spojení pouze jedné ze skupin Ar^1 ke skupině Ar^2 způsobem, který byl definován výše v souvislosti s definicí dodatečných podmínek vstupující v platnost v případě, že $t=1$ ve vzorci II zahrnujícím zbytek Y' ,

4) organokovové kationty obecného vzorce IV



ve kterém

- M znamená kov ze skupiny 4 až 10 Periodického systému prvků, zejména železo, mangan, chrom nebo kobalt.
- L^1 znamená ligand připojený ke kovu M přes elektrony π , přičemž ligand je zvolen z množiny zahrnující ligandy η^3 -alkyl, η^5 -cyklopentadienyl a η^7 -cykloheptatrienyl, a η^6 -aromatické sloučeniny zvolené z množiny zahrnující případně substituované η^6 -benzenové ligandy a slouče-

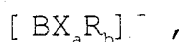
niny mající 2 až 4 kondenzované kruhy, přičemž každý z těchto kruhů je schopen přispívat do valenční vrstvy kovu M 3 až 8 elektrony π ,

- L^2 znamená ligand připojený ke kovu M přes elektrony π , přičemž každý ligand je zvolen z množiny zahrnující η -cykloheptatrienylové ligandy a η^6 -aromatické sloučeniny zvolené z množiny zahrnující případně substituované η^6 -benzenové ligandy a sloučeniny mající 2 až 4 kondenzované kruhy, přičemž každý z těchto kruhů je schopen přispívat do valenční vrstvy kovu M 6 nebo 7 elektrony π ,

- L^3 znamená 0 až 3 stejné nebo odlišné ligandy připojené ke kovu M přes elektrony σ , přičemž ligand nebo ligandy jsou zvoleny z množiny zahrnující CO a NO_2^+ a celkový elektronový náboj q komplexu, ke kterému přispívají L^1 , L^2 a L^3 a iontový náboj kovu M, je pozitivní a roven 1 nebo 2,

a

□ aniontová část uvedeného borátu má obecný vzorec



ve kterém

- a a b znamenají celá čísla od 0 do 3 pro a a od 1 do 4 pro b, přičemž $a+b = 4$,

- symboly X znamenají:

- * atom halogenu (atom chloru nebo atom fluoru),
kdy $a = 0$ až 3,

- * funkční skupinu OH, kdy $a = 0$ až 2,

- symboly R jsou stejné nebo odlišné a znamenají

⇒ fenylovou skupinu substituovanou alespoň jednou elektrofilní (elektroatraktivní) skupinou, jakou je například OCF_3 , CF_3 , NO_2 nebo CN, nebo/a alespoň dvěma atomy halogenů (obzvláště fluoru), což

platí v případě, že kationtovou částí je onium prvku ze skupiny 15 až 17 Periodického systému prvků,

⇒ fenylovou skupinu substituovanou alespoň jedním elektrofilním (elektroatraktivním) prvkem nebo skupinou, zejména atomem halogenu (zejména fluoru), CF_3 , OCF_3 , NO_2 nebo CN , což platí v případě, že kationtovou částí je organokovový komplex prvku ze skupiny 4 až 10 Periodického systému prvků,

⇒ arylovou skupinu obsahující alespoň dvě aromatická jádra, jako například bifenylovou nebo naf-tylovou skupinu, která je případně substituována alespoň jedním elektrofilním (elektroatraktivním) prvkem nebo skupinou, zejména atomem halogenu (obzvláště fluoru), OCF_3 , CF_3 , NO_2 nebo CN , což platí v případě jakékoliv kationtové části,

(2i) POS obsahuje alespoň jeden monomer nebo/a oligomer nebo/a polymer zvolený z množiny zahrnující:

- sloučeniny obsahující alespoň jednu (organo)funkční můstkovou skupinu zesíťovatelnou kationtovým mechanismem (G_{fp}) heterocyklické povahy mající jeden nebo více elektron-donorových atomů, jakými jsou O, S, N a P, nebo/a
- sloučeniny obsahující alespoň jednu ethylenicky nenasycenou skupinu G_{fp} , která je substituována alespoň jedním elektron-donorovým atomem, který zvyšuje bazicitu systému π , epoxidované POS nebo/a POS nesoucí vinyletherovou skupinu, která je obzvláště výhodná jakožto G_{fp} , a

(3i) skupiny G_{fp} jsou přítomné v množství (vyjádřeném v ekvivalentech na kilogram POS) alespoň rovném 0,01, výhodně alespoň rovném 0,10 a ještě výhodněji v množství rovném 0,15 až 2,00.

V rámci vynálezu se proto provádí nový a inventivní výhodný výběr specifické skupiny silikonových kompozic zesítovatelných kationtovým mechanismem, výhodně působením ultrafialového záření, která je výlučná povahou použitého (foto)iniciátoru typu oniumborátu nebo borátu organokovového kationtu s borátovým partnerským aniontem (protianiontem) typu borofenylu substituovaného elektrofilními skupinami, například fluorovaného borofenylu, jakož i tím, že specifické POS mají vhodnou koncentraci funkčních můstkových skupin G_{fp} .

Takový výběr poskytuje celou řadu přitažlivých výhod, kterými jsou zejména:

- znamenitá stabilita ("pot life") kompozice, přičemž změna viskozity této kompozice je nepatrná vzdor přítomnosti iniciátoru v průběhu několika dnů, nebo dokonce několika měsíců, od okamžiku přípravy této kompozice a to za předpokladu, že je skladována za nepřístupu světla,
- velmi dobrá reaktivita při okolní teplotě,
- nízká cena vzhledem k nízké ceně výchozích látek a jednoduchosti aplikačního/zesítovacího procesu při impregnaci nebo/a lakování,
- dobrá aplikační pružnost, přičemž reaktivita, viskozita, stabilita a koeficient tření laku impregnačního činidla nebo nezesítovaného laku mohou být do značné míry měněny změnou:
 - ⇒ molekulové hmotnosti oleje POS nesoucího G_{fp} ,
 - ⇒ koncentrace iniciátoru, jakož i
 - ⇒ molárního poměru G_{fp}/POS ,
- povlékací proces při impregnaci nebo/a lakování je jednoduše proveditelný a rychlý a nevyžaduje použití náročného a nákladného technického vybavení, přičemž je navíc produktivní a ziskový, a
- v kompozici není zapotřebí použít toxické látky.

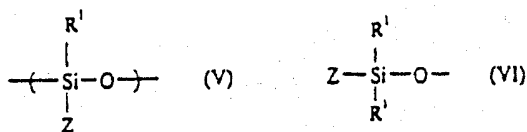
29.06.99

Rovněž je třeba uvést, že impregnace nebo laky získané u plošných těsnění, zejména u těsnění hlavy válce, mají pohledný vzhled (nepřítomnost bublin) a splňují kvalitativní požadavky zahrnující antiadhezi, nepropustnost a stlačitelnost. Kromě toho zesíťovaný lak nebo/a impregnační činidlo má dobré mechanické vlastnosti, dobrou odolnost proti otěru a dobré tepelné chování, chování vůči olejům a obecně naprosto uspokojivé chování vůči agresivním látkám, jakými jsou chladicí kapaliny.

V rámci výhodného provedení vynálezu má použitý POS skupiny G_{pf} epoxidového nebo/a vinyletherového typu a je zvolen z polyorganosiloxanů, které jsou

→ buď lineární nebo v podstatě lineární a tvořené jednotkami vzorce V, ukončenými jednotkami vzorce VI,

→ nebo cyklické a tvořené jednotkami vzorce V:



přičemž v uvedených vzorcích

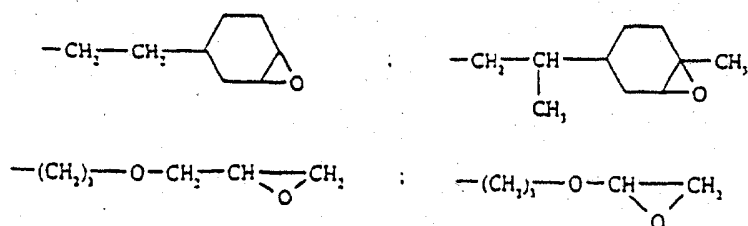
- symboly R^1 jsou stejné nebo odlišné a znamenají
 - buď přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována výhodně jedním nebo více halogeny, přičemž výhodnými případně substituovanými alkylovými skupinami jsou methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, oktylová skupina a 3,3,3-trifluorpropylová skupina,
 - nebo případně substituovanou cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 8 uhlíkových atomů,
 - nebo arylovou nebo aralkylovou skupinu, která je případně substituována:
 - zejména halogeny nebo/a alkoxy-skupinami,
 - přičemž jsou zejména zvoleny fenylová skupi-

29.08.99

na, xylylová skupina, tolylová skupina a dichlorfenylová skupina,

- přičemž ještě výhodněji alespoň 60 molárních % skupin R^1 je tvořeno methylovými skupinami,
- symboly Z jsou stejné nebo odlišné a znamenají:
 - buď skupinu R^1 ,
 - nebo skupinu G_{ep} odpovídající epoxidovému nebo vinyletherovému zbytku připojenému ke křemíku přes dvouvalenční skupinu výhodně obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů a případně obsahující heteroatom, přičemž alespoň jeden ze symbolů Z odpovídá skupině G_{ep} .

Jakožto příklady organofunkčních skupin G_{ep} epoxy-typu lze uvést skupiny následujících vzorců:



Pokud jde o organofunkční skupiny G_{ep} vinyletherového typu, lze uvést například ty skupiny, které jsou přítomné v následujících vzorcích:

- $(CH_2)_3-O-CH=CH_2$,
- $(CH_3)_2-O-R^4-O-CH=CH_2$,
- $(CH_2)_3-O-CH=CH-R^5$,

ve kterých

R^4 znamená

- přímou nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, která je případně substituována,

nebo

- arylenovou skupinu, výhodně fenyleneovou skupinu, která je případně substituována jednou nebo třemi alkylovými skupinami obsahujícími po 1 až 6 uhlíkových atomech,

a

R^e znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů.

Použité POS mají viskozitu η (vyjádřenou v mPa.s při teplotě 25 °C), jejíž hodnota se může výrazně měnit v závislosti na aplikačních podmínkách a povaze těsnění, které má být ošetřeno.

V případě ošetření těsnění již ošetřeného nebo v případě nanesení tenkého povlaku se výhodně použijí polyorganosiloxany mající viskozitu mezi:

- 200 a 3000,
- výhodně mezi 300 a 2000,
- a ještě výhodněji mezi 400 a 900.

V případě ošetření nepovlečeného těsnění nebo v případě nanesení silnějšího povlaku se výhodně použijí polyorganosiloxany mající vyšší viskozitu, tj. viskozitu mezi:

- hodnotou vyšší než 3000 a 10000,
- výhodně mezi hodnotou vyšší než 3000 a 6000,
- a ještě výhodněji mezi hodnotou vyšší než 3000 a 5000.

Tyto hodnoty viskozit se týkají jak lineárních POS, tak i cyklických POS, které mohou být použity v rámci použití podle vynálezu.

Dynamická viskozita při teplotě 25 °C všech zde uvažovaných silikonových polymerů může být měřena za použití Brookfieldova viskozimetru v souladu s normou AFNOR Standard NFT 76 102 z února 1972.

Viskozita, která zde přichází v úvahu, je dynamická viskozita při teplotě 25 °C známá jako "Newtonova" viskozita, tzn. dynamická viskozita, která je měřena o sobě známým

způsobem při dostatečně nízkém stříhovém rychlostním gradientu nezbytném k tomu, aby měřená viskozita byla nezávislá na rychlostním gradientu.

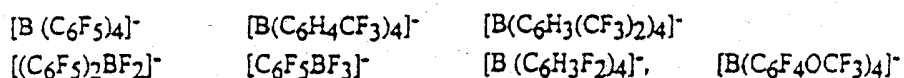
V rámci vynálezu je dokonale možné realizovat použití směsi různých produktů majících jednotky vzorců V a VI, které byly definovány výše (lineární nebo/a cyklické).

Výhodné epoxyfunkční nebo vinyloxyfunkční polyorganosiloxany jsou popsány zejména v patentových dokumentech DE-A-4,009,889, EP-A-0,396,130, EP-A-0,355,381, EP-A-0,105,341, FR-A-2,110,115 a FR-A-2,526,800.

Uvedené epoxyfunkční polyorganosiloxany mohou být připraveny hydrosilylační reakcí olejů majících jednotky Si-H s epoxyfunkčními sloučeninami, jakými jsou například 4-vinylcyklohexenoxid nebo allylglycidylether.

Uvedené vinyloxyfunkční polyorganosiloxany mohou být připraveny hydrosilylační reakcí olejů majících jednotky Si-H s vinyloxyfunkčními sloučeninami, jakými jsou například allylvinyloether nebo (allyl)vinyloxyethoxybenzen.

Pokud jde o iniciátor, který je prakticky fotoiniciátorem (PA), poněvadž aktivace zesítění probíhá působením ultrafialového záření, je výhodné v rámci vynálezu použít PA obsahující borátovou aniontovou část zvolenou z množiny zahrnující:



a jejich směsi.

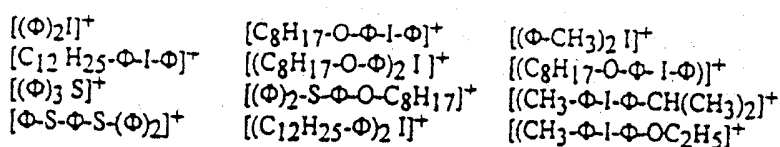
Pokud jde o kationtovou část uvedeného fotoiniciátoru, lze uvést:

- 1) oniové kationty vzorce I,
- 2) oxoisothiochromaniové kationty vzorce II,
- 3) mono- nebo/a polysulfoniové kationty vzorce

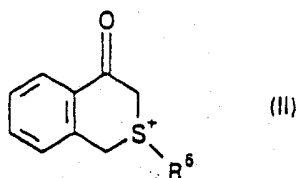
III.1 nebo/a vzorce III.2 a

- 4) organokovové kationty vzorce IV.

První protikationty typu 1) jsou popsány v četných patentových dokumentech, zejména v patentech US-A-4,026,705, US-A-4,032,673, US-A-4,069,056, US-A-4,136,102 a US-A-4,173,476. Z těchto kationtů lze jako obzvláště výhodné kationty uvést následující kationty:



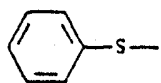
Pokud jde o druhou skupinu kationtů oxoisoithiochromaniového typu vzorce II, tato skupina výhodně zahrnuje kationty odpovídající struktuře D₁, která je definována na straně 14 mezinárodní patentové přihlášky WO-A-90/11303 a která má obecný vzorec II



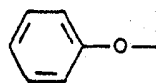
ve kterém skupina R⁶ má význam uvedený v této WO-přihlášce v souvislosti se symbolem R¹. Výhodnější kationtovou částí tohoto typu je část, ve které R⁶ znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů. Jakožto obzvláště vhodné oxoisoithiochromaniové soli lze uvést zejména 2-ethyl-4-oxoisoithiochromanium-sulfoniovou sůl nebo 2-dodecyl-4-oxoisoithiochromanium-sulfoniovou sůl.

Pokud jde o kationtové části 3), lze upřesnit, že polysulfoniová kationtová část výhodně obsahuje subjekt nebo směs subjektů vzorce III.1, přičemž v tomto vzorci:

- skupiny Ar^1 , které jsou stejné nebo vzájemně odlišné, znamenají každý fenylovou skupinu případně substituovanou přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo skupinou vzorce



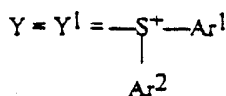
nebo



- skupiny Ar^2 , které jsou stejné nebo odlišné vzájemně nebo od Ar^1 , znamenají každý fenylovou skupinu případně substituovanou přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy,
- skupiny Ar^3 znamenají každá nesubstituovanou para-fenylenovou skupinu,
- t je rovno 0 nebo 1,

přičemž platí dodatečné podmínky, podle kterých:

- + když $t = 0$,



kde skupiny Ar^1 a Ar^2 mají výhodné významy uvedené výše v tomto odstavci,

- + když $t = 1$:

* jednak $Y = Y^2$ až Y^4 , přičemž

- $Y^2 =$



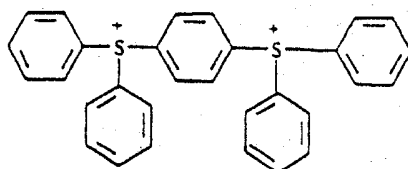
kde Ar^2 má výhodný význam uvedený výše v tomto odstavci,

- Y^3 znamená valenční vazbu,
- $\text{Y}^4 = -\text{O}-$ nebo $-\text{S}-$, a

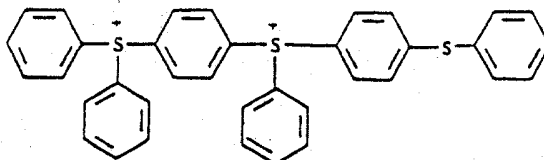
* jednak, když $\text{Y} = \text{Y}^3$ nebo Y^4 a když je potom žádoucí použít skupiny Ar^1 a Ar^2 (koncové) spojené mezi sebou, potom se vloží vazba Y' tvořená valenční vazbou nebo zbytkem $-\text{O}-$.

Monosulfoniovými subjekty, pokud jdou nějaké přítomny, které vstupují do kontextu této výhodné formy, jsou subjekty vzorce III.2, ve kterém symboly Ar^1 a Ar^2 mají výhodné významy uvedené výše v předcházejícím odstavci, včetně vložení valenční vazby nebo zbytku $-\text{O}-$ v případě, kdy jsou uvedené skupiny přímo spojeny jedna ke druhé přes zbytek Y' .

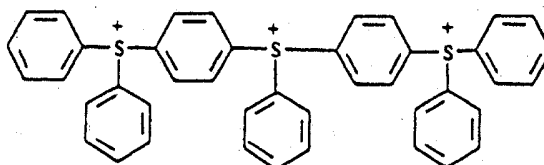
Jakožto příklady sulfoniových kationtových částí lze zejména uvést



1

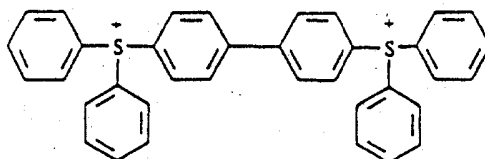


2

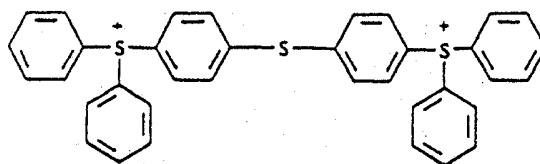


1

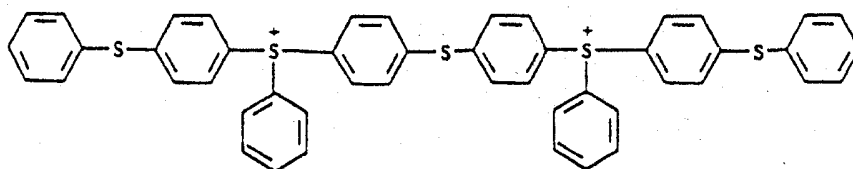
29.06.99



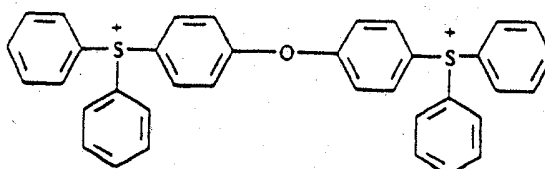
4



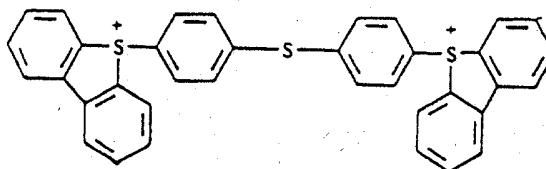
5



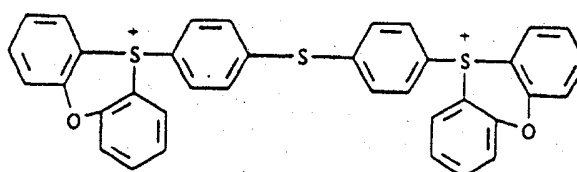
6



7



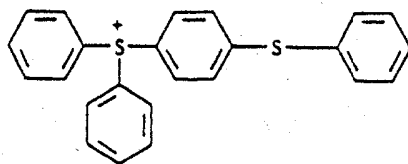
8



9

29.06.99

- směsi různých množství látek 5 + 2 + případně 3,
- směsi různých množství látky 5 s látkou vzorce 10

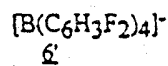
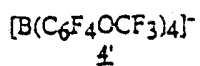
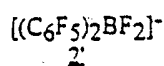
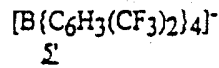
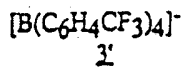
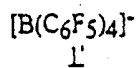


10

Borátová aniontová část je výhodně zvolena z aniontů vzorce $[BX_aR_b]^-$, ve kterém

- symboly X znamenají atom fluoru,
- symboly R, které jsou stejné nebo odlišné, znamenají fenylovou skupinu substituovanou alespoň jednou elektrofilní skupinou zvolenou z množiny zahrnující OCF_3 , CF_3 , NO_2 a CN nebo/a alespoň dvěma atomy fluoru.

Borátová aniontová část vzorce $[BX_aR_b]^-$ se výhodně zvolí z následujících aniontů:



Novými polyfosfoniovými boráty, které lze obzvláště výhodně použít, jsou soli tvořené kombinací následujících kationtů a aniontů:

Kationt	Aniont
5	1'
5	3'
5	4'
směsi 5+10	1'
směsi 5+10	3'
směsi 5+10	4'

Tyto polysulfoniové boráty mohou být připraveny výměnou reakcí mezi solí kationtové části (halogenin, jako například chlorid nebo jodid) a solí alkalického kovu (sodná, lithná nebo draselná sůl) aniontové části.

Pokud jde o reakční podmínky, za kterých se uvedená reakce provádí, tj. množství reakčních složek, volba rozpouštědel, doba reakce, reakční teplota a míchání, je jejich volba pro odborníka rutinní záležitostí. Tyto podmínky musí umožňovat izolaci požadovaného polyfosfoniumborátu v pevné formě a to odfiltrováním vytvořené sraženiny, nebo ve formě oleje a to extrakcí za použití příslušného rozpouštědla.

Způsoby syntézy halogenidů kationtových částí vzorce III.1 jsou zejména popsány v "Polymer Bulletin (Berlin)", sv.14, str.279-286 (1985) a v patentovém dokumentu US-A-4,400,541.

V rámci jedné alternativní varianty, týkající se přípravy polysulfoniumborátů, mohou být polysulfoniumboráty připraveny přímo reakcí diarylsulfoxidu s diarylsulfidem provedenou postupem popsaným v: "J.Org.Chem.", sv.55, str.4222-4225 (1990).

Tyto nové polysulfoniumboráty mohou být použity ve stavu, ve kterém byly získány na konci jejich preparativního postupu, například v pevné nebo kapalně formě nebo v roztoku v příslušném rozpouštědle, v kompozicích obsahujících monomery/oligomery/polymery, které jsou určeny k polymeraci nebo/a zesílení kationtovým mechanismem za použití aktivace provedené například působením ultrafialového světla.

Výše uvedené monosulfoniové subjekty III.2 mohou být tvořeny koprodukty, které se tvoří v průběhu přípravy polysulfoniových kationtů a jejichž přítomnosti se lze více nebo méně vyvarovat.

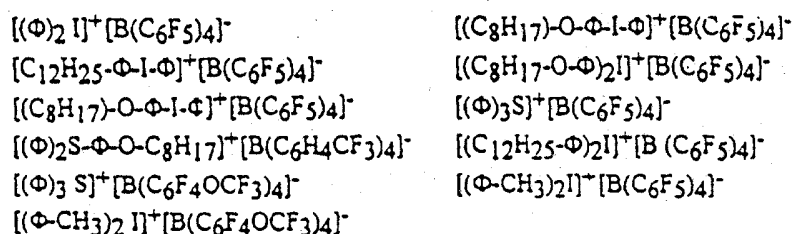
Až 99 mol.%, obecněji až 90 mol.% a ještě obecněji až 50 mol.% (kationtu) polysulfoniové látky vzorce III.1 může být nahrazeno monosulfoniovou látkou III.2.

Pokud jde o čtvrtý typ kationtové části, je tento typ popsán v patentových dokumentech US-A-4,973,722 a

US-A-4,992,572 a v evropských patentových přihláškách EP-A-203,829, EP-A-323,584 a EP-A-354,181. Organokovovými kationty, které se v praxi výhodně používají, jsou zejména:

- . $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-toluen})\text{Fe}^+$,
- . $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-1-methylnaftalene})\text{Fe}^+$,
- . $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-kumen})\text{Fe}^+$,
- . $\text{bis}(\eta^6\text{-mesitylen})\text{Fe}^+$,
- . $\text{bis}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cr}^+$.

Z výše uvedeného vyplývá, že výhodnými fotoiniciátory podle vynálezu jsou fotoiniciátory mající následující vzorce:



- . $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-toluen})\text{Fe}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
- . $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-1-methylnaftalen})\text{Fe}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
- . $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-kumen})\text{Fe}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Jako další literární odkaz použitelný pro definici oniumborátů 1) a 2) a borátů organokovových solí 4), vybraných jako fotoiniciátory pro použití pro ošetření těsnění hlavy válce v rámci vynálezu, lze uvést celý obsah evropských patentových přihlášek č. 0,562,897 a 0,562,922.

Iniciátorové soli typu 1) a 2) použité v rámci použití podle vynálezu mohou být připraveny výměnnou reakcí mezi solí kationtové části (halogenid, jako například, chlorid, jodid, hexafluorofosfát, tetrafluorborát nebo tosylát) a solí alkalického kovu (sodná, lithná nebo draselná sůl) aniontové části.

Pokud jde o reakční podmínky (zejména množství reakčních složek, volba rozpouštědel, doba trvání reakce, reakční teplota a míchání), je jejich volba pro odborníka rutinní záležitostí.

Tyto reakční podmínky musí umožnit izolaci požadovaného iniciátoru v pevné formě a to odfiltrováním vytvořené sraženiny, nebo ve formě oleje a to extrakcí za použití vhodného rozpouštědla.

Soli alkalických kovů aniontové části mohou být připraveny o sobě známým způsobem výměnnou reakcí mezi halogenboritou sloučeninou a organokovovou sloučeninou (například hořečnatou nebo lithnou sloučeninou nebo sloučeninou cínu) nesoící požadované uhlovodík-obsahující skupiny, které se použijí ve stechiometrickém množství, a případnou následnou hydrolýzou provedenou za použití roztoku halogenidu alkalického kovu. Tento typ syntézy je například popsán v "J. of Organometallic Chemistry", sv.178, str.1-4,1979; "J.A.C.S.", 82, 1960,5298; "Anal.Chem.Acta",44,1969, 175-183; jakož i v patentech US-A-4,139,681 a DE-A-2,091,367 a v "Zh.Org.Khim.", sv.25,č.5, str.1099-1102, květen 1989.

Způsob přípravy solí kationtové části 4) vzorce IV je zejména popsána v: D.Astruc, Tetrahedron Letters,36,str.3437 (1973); D.Astruc,Bull.Soc.Chim.Fr.,1-2,str.228 (1978); D.Astruc, Bull.Soc.Chim.Fr.,11-12,str.2571(1975); D.Astruc,CR Acad.Sc.Paris, část C,272, str.1337 (1971); A.N.Nesmeyanov kol., Izves.Akad.Nauk SSSR, ser.Khim.,7,str.1524 (1969); A.N. Nesmeyanov a kol., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 160 (6),str.1327 (1965); A.N.Nesmeyanov a kol.,Dokl.Akad.Nauk SSSR, 149 (3),str.615 (1963).

V praxi se iniciátory pro použití v rámci vynálezu připraví velmi jednoduše rozpuštěním oniumborátu nebo organokovového borátového komplexu, výhodně oniumborátu, v pevné (práškové) formě v rozpouštědle.

V rámci alternativní varianty týkající se oniumborátu může být oniumborát připraven přímo v rozpouštědle ze soli (například z chloridu) kationu (jodonium) a ze soli (například draselné) borátového aniontu.

Výhodně se v rámci použití podle vynálezu předpokládá, že se iniciátor (PA) použije v roztoku v organickém rozpouštědle, které se výhodně zvolí z množiny zahrnující rozpouštědla, která jsou donory protonů, přičemž se tato rozpouštědla ještě výhodněji zvolí z množiny zahrnující isopropylalkohol, benzylalkohol, diaceton-alkohol, estery hydroxylované karboxylové kyseliny, jako například butyllaktát, a jejich směsi.

Je třeba uvést, že účinným katalytickým množstvím iniciátoru PA se v rámci vynálezu rozumí množství, které je dostatečné pro iniciaci zesítení.

Fotoiniciátor se výhodně rozpustí v polárním rozpouštědle v takovém množství, že se jeho koncentrace v získaném roztoku pohybuje mezi 1 a 50 hmotn.%, výhodně mezi 10 a 30 hmotn.% a ještě výhodněji mezi 15 a 25 hmotn.%.

V rámci výhodné formy použití podle vynálezu se zavedení roztoku iniciátoru PA do kompozice obsahující POS s daným molárním poměrem G_{fp} provede v množství 0,1 až 10 hmotn.% uvedeného roztoku, vztaženo na hmotnost finální směsi, výhodně v množství 0,5 až 5 hmotn.%, vztaženo na hmotnost finální směsi, a výhodněji v množství asi 1 hmotn.%, vztaženo na hmotnost finální směsi.

Kromě specifického fotoiniciátoru nebo specifických fotoiniciátorů typu borátu 1) až 4) může iniciátorový systém v rámci výhodné formy použití podle vynálezu obsahovat alespoň jeden fotosenzibilizátor zvolený z množiny zahrnující (poly)aromatické produkty, které jsou případně na bázi kovu, a heterocyklické produkty, a výhodně produkty uvedené v následujícím výčtu: fenothiazin, tetracene, perylen, antracén, difenyl-9,10-antracén, thioxanthon, benzofenon, acetofenon, xanton, fluorenon, antrachinon, 9,10-dimethylantracén, 2,5-difenyl-1,3,4-oxadiazol, xantopinakol, 1,2-benzantracen, 9-nitroantracén, jakož i jejich směsi.

V rámci jednoho provedení použití podle vynálezu lze použít inhibitory zesítení, výhodně zvolené z množiny zahrnující alkalické produkty a ještě výhodněji zvolené z množiny zahrnující alkalické produkty aminovaného typu, například typu látek tvořených silikonem, na který je naroubovaná alespon jedna amino-skupina, výhodně terciární amino-skupina.

Je také možné použít i ostatní přísady, které jsou známe v oblasti aplikací silikonových kompozic zesítovatelných kationtovým mechanismem působením ultrafialového záření. Příklady takových přísad budou uvedeny dále v popisné části týkající se samotných kompozic.

Systémy přípravy antiadhezního povlaku zesítením filmu silikonové kompozice vystavením tohoto filmu expozici ultrafialového záření a dosažením zesítení mechanismem řetězové kationtové reakce jsou známe, jak o tom svědčí zejména obsah evropských patentových přihlášek č. 0 562 897, a č. 0 562 922. Nicméně až dosud neexistovala představa, že by takové systémy nebo takové kompozice mohly být využity pro vytvoření povlaku (impregnace/lakování) v případě plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce, v případě, že se pro toto použití zvolí polyorganosiloxany mající specifickou koncentraci zesítovací skupiny G_{fp} například epoxy-typu nebo vinyletherového typu.

Výhodami těchto systémů jsou:

- použití malého množství rozpouštědel nebo vůbec žádných rozpouštědel, z čehož vyplývá nízká míra zamoření okolního prostředí a nízké náklady,
- dosažení rychlého zesítení a tudíž i vysoké produktivity,
- omezená míra zahřívání a tudíž i možnost rozšířit spektrum použitelných nosičů,
- nízká spotřeba elektrické energie a tudíž i dobrá hospodárnost celého procesu,
- jednoduchá proveditelnost a nenáročnost pokud jde o technické vybavení, což omezuje nezbytné průmyslové investiční náklady.

V případě, že se kompozice podle vynálezu použije jako lak, potom se silikonová kompozice zvolená podle vynálezu, nanese na podklad tvořený pločným těsněním, zejména těsněním hlavy válce, učiněný těsným impregnací pomocí silikonu nebo/a povlečený vrstvou silikonového elastomeru určenou například pro vytvoření obrubníku těsnění.

Takto v rámci jedné formy provedení je nosičem přijímacím silikonový povlak, získaný zesíťováním kationtovým mechanismem, plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce:

- které je předběžně impregnované alespoň jedním utěšňovacím materiálem tvořeným alespoň jedním zesíťovaným polymerem, výhodně alespoň jednou silikonovou pryskyřicí, nebo/a
- které bylo předběžně povlečeno alespoň jednou vrstvou alespoň jednoho elastomeru, výhodně zvoleného z množiny zahrnující zesíťované nebo nezesíťované silikonové elastomery a jejich směsi.

Jinými slovy, může se lakování pomocí zvolené silikonové kompozice provést buď přímo na holý povrch plošného těsnění, zejména těsnění hlavy válce, a to at' je jeho charakter jakýkoliv, nebo na plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce, impregnované zesíťovanou silikonovou pryskyřicí kondenzačního nebo polyadičního typu, nebo na plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce, impregnované zesíťovanou silikonovou pryskyřicí a povlečené zesíťovaným nebo nezesíťovaným silikonovým elastomerem, tvořícím například obrubníky těsnění.

Povlak podle vynálezu může být tedy nanesen na každý podklad tvořený kovem, kompozitním (kevlar, grafit) silikonovým elastomerem, fluorovaným elastomerem typu viton nebo elastomerem NBR.

Výhodně je lak plošného těsnění, zejména těsnění hlavy válce, tvořený povlakem získaným kationtovým mechanismem, jedno- nebo vícevrstvý a má tloušťku:

- mezi 1 a 100 μm ,

- výhodně mezi 5 a 50 μm a
- ještě výhodněji mezi 10 a 20 μm .

Podle jiného z uvedených aspektů se vynález týká způsobu provedení impregnace nebo impregnací nebo/a antiadhezivního povlaku nebo antiadhezivních povlaků v rozmezí blok motoru/hlava válce motorů na nosiče tvořené plošnými těsněními, zejména těsněními hlavy válce, jehož podstata spočívá v podstatě v tom, že se použije kompozice zesíťovatelná působením světelného záření a případně působením tepla, přičemž touto kompozicí a tímto podkladem jsou kompozice a podklady, které byly definovány výše.

Vynález se rovněž týká plošného těsnění, zejména těsnění hlavy válce, jehož podstata spočívá v tom, že je impregnováno nebo/a povlečeno matricí získanou zesíťováním kationtovým mechanismem v rámci použití tak, jak je definováno výše nebo/a způsobem, který je definován výše.

Do rozsahu vynálezu rovněž spadá každá silikonová kompozice zesíťovatelná kationtovým mechanismem, jejíž podstata spočívá v tom, že je určena k provedení impregnace nebo impregnací nebo/a antiadhezivního povlaku nebo antiadhezivních povlaků u plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce, a že obsahuje:

- alespoň jeden POS se skupinami G_{fp} , které byly definovány výše,
- alespoň jeden iniciátor, výhodně fotoiniciátor, (PA) oniumborátového typu, který byl definován výše,
- alespoň jedno rozpouštědlo iniciátoru PA, které bylo definováno výše, a
- alespoň jednu přísadu zvolenou z množiny zahrnující přísady, které se obecně používají při ošetřeních kladoucích si za cíl dosažení těsnosti a antiadhezivnosti rozmezí mezi hlavou válce a blokem motoru, zejména těsnosti a antiadhezivnosti plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce.

Různými přísadami, které jsou vhodné pro zamýšlenou finální aplikaci, tj. pro použití u plošných těsnění a zejména u

těsnění hlavy válce, jsou například jeden nebo několik inhibitorů zesítnění, které se výhodně zvolí z množiny zahrnující alkalické produkty a ještě výhodněji z množiny zahrnující alkalické produkty aminového typu, například typu látek tvořených silikonem, na kterém je naroubována alespoň jedna aminová skupina, výhodně terciární aminová skupina, nebo také typu látek obsahujících piperidinylovou skupinu, která je případně substituována alkylovou skupinou.

Kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat:

- modulátory adheze (lineární silikonové pryskyřice nebo polymery nesoucí například vinylovou funkci, epoxy-funkci, vinyletherovou funkci nebo alkoholovou funkci), jako například modulátory adheze popsané v evropské patentové přihlášce č. 0 738 769,
- jeden nebo několik fotosenzibilizátorů výše popsaného typu,
- jedno nebo několik plniv, jakými jsou například minerální plniva, jako například mletá syntetická (polymerní) nebo přírodní vlákna, uhličitan vápenatý, talek, hlinky, oxid titaničitý, silika získaná srážením nebo spalováním,
- jeden nebo několik urychlovačů polymerace nebo/a zesítnění, které jsou výhodně zvoleny z množiny zahrnující estery hydroxylovaných karboxylových kyselin, které jsou kapalné při okolní teplotě (23 °C),
- jedno nebo několik tixotropních činidel, a
- jejich směsi.

Stejně tak mohou být do uvedené kompozice podle vynálezu přidány nebo použity v rámci vynálezu rozpustná barviva, inhibitory oxidace nebo/a každý jiný materiál, které neinterferuje s katalytickou účinností fotoiniciátoru a nemá absorpci v rozmezí vlnových délek zvolených pro fotoaktivaci.

Tyto kompozice podle vynálezu se připraví bez rozdílů buď před (a to dokonce i dlouho před) vlastním použitím anebo také bezprostředně před jejich použitím.

Je třeba uvést, že tyto kompozice jsou obzvláště stabilní při skladování a že v souladu se způsobem podle vynálezu poskytují rychlou kinetiku zesítnění. Kromě toho jejich nezesíťovaný stav před expozicí aktivačním světelným zářením, poskytuje značně snadnou manipulaci a aplikaci při jejich použití u plošných těsnění, zejména těsnění hlavy válce.

Způsob podle vynálezu poskytující plošným těsněním, zejména těsněním hlavy válce, neadhezní charakter spočívá v tom, že se nanese množství kompozice podle vynálezu pohybující se obecně mezi 2,5 a 250 g na m² ošetřovaného povrchu a že se kompozice zesítuje přivedením energie, jejíž alespon část, výhodně veškerá tato energie, je poskytnuta ultrafialovým zářením.

Použité ultrafialové záření má vlnovou délku mezi 200 a 400 nanometry, výhodně mezi 254 a 360 nanometry.

Doba ozařování kompozice podle vynálezu může být krátká a obecně je kratší než 1 sekunda, přičemž v případě povlaků s velmi malou tloušťkou činí doba ozařování asi několik setin sekundy. Provedené zesítnění je znamenité a to dokonce i v případě absence zahřívání. Je však samozřejmé, že kombinace fotoaktivace s tepelnou aktivací, provedenou například zahříváním na teplotu mezi 25 a 100 °C, spadá rovněž do rozsahu vynálezu.

Je samozřejmé, že je možné regulovat dobu vytvrzení, zejména počtem použitých ultrafialových lamp, dobou expozice ultrafialovým zářením a vzdáleností mezi kompozicí a ultrafialovou lampou.

Množství kompozic uložených na podkladech jsou proměnlivá a nejčastěji činí 2,5 až 250 g/m² ošetřovaného povrchu. Tato množství závisí na povaze podkladů a na požadovaných antiadhezních vlastnostech rezultujícího produktu. Nejčastěji se pohybují pro neporézní nosiče mezi 10 a 50 g/m².

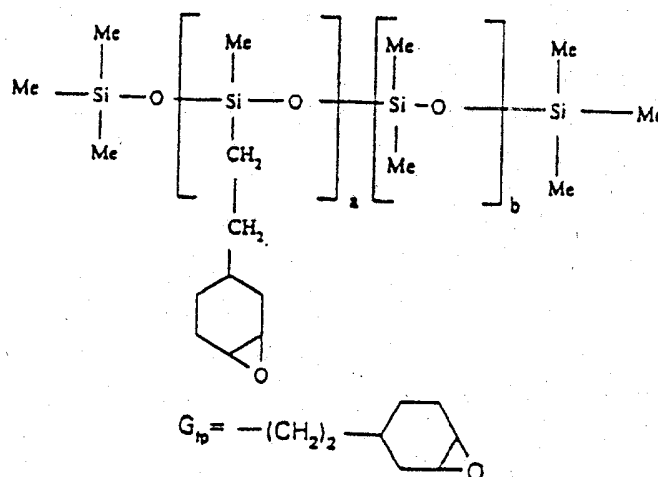
29.06.99

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí příkladů jeho konkrétního provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují vlastní rozsah vynálezu, který je jednoznačně definován formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

I- Výchozí látky

I.1. Funkcionalizovanými polyorganosiloxany (pryskyřice UV) jsou (1,2-epoxy-4-ethylcyklohexyl)-polydimethylsiloxany obecného vzorce:

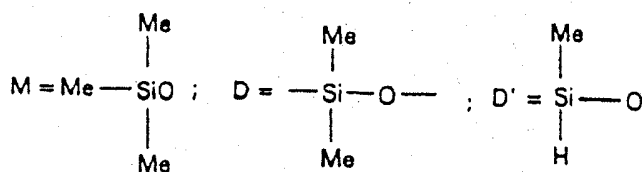


Připraví se několik POS majících různé obsahy epoxy-skupin.

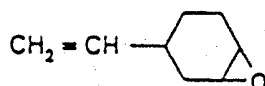
Tato syntéza se provádí následujícím způsobem:

Použitým silikonovým olejem je polydimethylhydrogenosiloxan (PMDS) následujícího zjednodušeného vzorce: $\text{M}_2\text{D}'_a\text{D}_b$

29.05.99



→ VCMX =



komerčně dostupný u firmy Union Carbide.

- Katalyzátor = Karstedtova Pt s 10 % Pt v divinyltetramethyldisiloxanu; tento katalyzátor může být v případě potřeby použit ve směsi s Pt-inhibujícím činidlem tvořeným thiodiethanolem.
- Pryskyřicí A21 je iontoměničová pryskyřice Amberlit.
- Metodika

Fáze I: Hydrosilylační fáze

- zavede se pod dusíkovou atmosférou 1/3 silikonového oleje (první část),
- za míchání se zavede VCMX,
- zavede se katalyzátor: 10% Karstedtova Pt,
- směs se pomalu zahřívá pod dusíkovou atmosférou na teplotu 60 °C,
- zavede se druhá část silikonového oleje, přičemž se udržuje $\theta = 60-80$ °C (doba zavádění: 0,5 až 1 hodina),
- reakční směs se udržuje až k dosažení $\text{TT}_{\text{SiH}}\%$ (reziduální SiH < 300 ppm).

Fáze II: Odstranění Pt

- zavede se pryskyřice A2 (mletá, vysušená),
- směs se udržuje na teplotě 60-80 °C až do okamžiku, kdy se dosáhne maximálního odbarvení prostředí (doba ≥ 10

29.06.99

hodin pro získání < 100 jednotek hazen),
 - směs se zfiltruje za účelem odstranění iontoměničové pryskyřice.

Fáze III: Odstranění lehkých produktů

- Směs se zbaví těkavých produktů za vakua: 120/125 °C, 665 Pa, stripování pod dusíkovou atmosférou za účelem odstranění silikonových oligomerů a nadbytečného VCMX,
- provede se finální vyčiření za účelem odstranění možných mikrogelů vytvořených v průběhu předcházejícího stupně. Finální výtěžek izolovaného polymeru činí asi 90 %.

Hmotnostní údaje

Zavedené produkty	Hmotnostní jednotky				
	A	B	C	D	E
Celkový siliko- nový olej	93,6	105,9	99,37	86,64	95,25
VCMX	14,7	2,38	8,93	21,66	
Katalyzátor	8,4. 10^{-3}	8,4. 10^{-3}	8,4. 10^{-3}	8,4. 10^{-3}	8,4. 10^{-3}
Pryskyřice A21	0,64	0,64	0,64	0,64	---
Thiodiethanol	---	---	---	---	$10,8 \cdot 10^{-3}$

Extrahované pro- dukty	Hmotnostní jednotky				
	A	B	C	D	E
Těkavé	8,1	7,8	8,3	8,2	7,9
Finální polymer	100	100	100	100	100

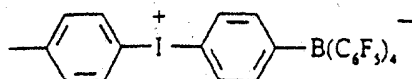
Takto získané POS A, B, C, D a E jsou definované v následující tabulce:

POS	a	b	Obsah epoxidu G_{fp}/POS (ekv./kg)	η při 25 °C (mPa.s)
-----	---	---	---	-----------------------------

29.06.99

A	7	85	0,90	350
B	3	240	0,16	780
C	6	123	0,58	580
D	11	63	1,60	580
E	27	343	0,80	4600

I.2. Iniciátorem (dále označován jako fotoiniciátor PA) je oniumborát: ditolyljodonium-tetrakis(pentafluorfenyl)-borát vzorce:



Kationt tohoto borátu se připraví za použití obecné metody popsané v evropských patentových přihláškách č. 0 562 922 a 0 562 897. Pokud jde o aniontovou část borátu, postupuje se následujícím způsobem:

Brompentafluorbenzen (21,3 g, 0,086 molu) a isopropylether se předloží pod inertní atmosférou do baňky o obsahu 500 ml, vybavené mechanickým míchadlem, chladičem a kapací nálevkou. Směs se míchá a chladí na teplotu -78°C za použití lázně tvořené směsí acetonu a tuhého oxidu uhličitého.

Do kapací nálevky se předloží n-butyllithium v roztoku v hexanu (1,6M, 52,3 ml, 0,97 ekv.), načež se tento roztok přidá do baňky v průběhu asi 10 minut. Získaná směs se potom míchá po dobu 30 minut při teplotě -78°C . Použitá kapací nálevka se nahradí kapací nálevkou obsahující chlorid boritý v roztoku v hexanu (1,0M, 19 ml). Chlorid boritý se do reakční baňky přidá v průběhu 15 minut, načež se reakční směs míchá po dobu 30 minut při teplotě -78°C . Teplota reakční směsi se potom ponechá vystoupit na teplotu okolí v průběhu asi jedné hodiny. Potom se přidá nasycený vodný roztok chloridu draselného (100 ml). Získá se

dvoufázová homogenní směs. Oddestiluje se isopropylether. Ke konci destilace se vyloučí $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Tento produkt se izoluje filtrací a potom promyje nasyceným roztokem chloridu draselného (100 molů) a vysuší za vakua při teplotě 35 °C.

Takto se získá produkt obsahující 97 % požadovaného produktu a to ve výtěžku 99 %.

Použitými rozpouštědly jsou isopropylalkohol, butyllaktát, estery diacetonalkoholu nebo jejich směsi.

Fotoiniciátorový systém se připraví převedením do roztoku oniumborátu (ke kterému se případně přidá část epoxidovaného PDMS určeného k použití) v rozpouštědle.

II. Dalším obecný postup je následující:

- ke 100 hmotnostním dílům epoxidovaného PDMS
- se přidá x hmotnostních dílů roztoku oniumborátu v rozpouštědle (koncentrace: 18 hmotn.%) a
- směs se ručně míchá po dobu 30 minut.

III. Technické vybavení

III.1 Typ ultrafialové lampy: technologie Fusion System F 450 (firma Fusion). Celkový výkon lampy: 12 W. Emitor ultrafialové lampy je tvořen transparentní křemennou trubicí naplněnou rtutí. Vyzařování ultrafialového záření se dosahuje excitací emitru mikrovlnami a magnetony vyvolávající odpařování rtuti a emisi ultrafialového záření: systém UV Fusion.

III.2 Charakteristiky UV-stolice:

Pás UV-stolice může dosáhnout maximální rychlosti posunu 52 m/min. Rychlost této stolice je regulovatelná podle potřeby uživatele nebo podle povahy produktu určeného k zesílení.

III.3 Meyerova lišta

Pro uložení filmu malé tloušťky na těsnění se použije Meyerova lišta. Tato lišta obsahuje podél své hřídele

29.06.99

žlábký, které umožňují získat po nanesení pryskyřice povlaky požadované tloušťky. Nanášení se provádí automaticky pomocí elektrického motoru, pomocí kterého je možné měnit rychlost průchodu lišty nad těsněním.

III.4 Těsnění hlavy válce

Testy byly prováděny za použití tradičních těsnění "Soft" (kartonové těsnění) pocházející ze skupiny "Payen" nebo "těsnění Meillo". Tato kartonová těsnění jsou tvořena blokem kompozitních vláken (obecně na bázi kevlaru) uloženým ve formě vrstev na kovové síťce.

Příklad 1

Vliv obsahu fotoiniciátoru na tvrdost podle Shora A pryskyřice získané zesítěním epoxy-funkcionalizovaného POS A

Použitým POS je POS A.

PA se rozpustí v butyllaktátu v množství poskytujícím koncentraci 18 hmotn.%.

POS obsahuje inhibitor, jehož funkcí je prodlužovat "potlife" pryskyřice. Tento inhibitor je přítomen v POS v množství 50 ppm. Ve všech příkladech je tento inhibitor tvořen terciálním aminem, který je komerčně dostupný pod označením Tinuvin 765 a dodáván firmou Ciba Geigy (derivát 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidilu).

Použije se metodika, která byla popsána v úvodu příkladů provedení.

Měření tvrdosti podle Shora A se provádí při různých koncentracích roztoku fotoiniciátoru: 1%, 1,5%, 2%, 2,5% a 3% (pryskyřice s inhibitorem a fotoiniciátorem v butyllaktátu). Byly provedeny zkoušky reprodukovatelnosti (testy 1 a 2)

29.06.99

Referenční vzorek je tvořen dvousložkovou polyadiční pryskyřicí (části A a B smíšené ve hmotnostním poměru 50/50).

Část A je tvořena vinylovaným silikonovým olejem a platinovým katalyzátorem (2,5 % vinylových skupin a 45 ppm platiny).

Část B je tvořena různými vinylovanými nebo hydrogenovanými silikonovými oleji a zpomalovačem polymerace "tvořeným ethinylcyklohexanolem" (1,5 % vinylových skupin a 20 % polymethylhydrogenosiloxanu).

Výsledky:

Tabulka 1

Hmotn.% roztoku	1%	1,5%	2%	2,5%	3%	Referenční vzorek
PA vztaženo k POS						
Tvrдость podle						
Shora A, test 1	78,4	74,7	76,4	76,3	74,5	74,2
Tvrдость podle						
Shora A, test 2	79,3	79,7	76,7	73,9	73,7	73,2

Analýza:

Tvrдость podle Shora A je prakticky stejná při jakémkoliv složení směsi pryskyřice UV+fotoiniciátor. Tato tvrдость leží v intervalu tvrđosti mezi 74 a 80. Tato tvrđost je mírně vyšší než tvrđost referenční pryskyřice. Takto získané výsledky dokazují, pryskyřice má stejnou míru zesíťení při jakémkoliv z použitých koncentrací fotoiniciátoru PA.

Příklad 2

Stanovení tvrđosti podle Königa

29.06.99

2.1 Vliv rychlosti posunu UV-stolice na tvrdost podle Königa pryskyřice s inhibítorem při různých procentických obsazích fotoiniciátoru (butyllaktát)

Cílem této studie je sledovat pomocí tvrdosti podle Königa vývoj zesítení pryskyřice UV typu A v závislosti na době expozice ultrafialovým zářením a na přidaném množství fotoiniciátoru. Nanešení bylo provedeno pomocí Meyerovy lišty č.3 (tloušťka depositu asi 20 mikrometrů) na papírový podklad. Pryskyřice zesítené při různých rychlostech posunu pásu UV-stolice byly potom testovány Königovým kyvadlem.

Výsledky:

Tabulka 2

% PA v roztoku vztaženo na směs POS+PA					
1%	1,5%	2%	2,5%	3%	
Rychlost	Tvrdost podle Königa				
12,5 % z max. rychlosti					
4 m/min	26,6	22,6	21,9	28,4	23,5
25 % z max. rychlosti					
11,5 m/min	29,4	25,2	24,9	24,1	19,6
50 % z max. rychlosti					
28,1 m/min	23,4	22,4	23,1	21	24,1

75 % z mx.

rychlosti

39,2 m/min	25,6	21	22,9	23,8	21
------------	------	----	------	------	----

100 % z max.

rychlost

52,1 m/min	28,7	22,4	24,7	23,3	24,1
------------	------	------	------	------	------

Pryskyřice POS s 50 ppm inhibitoru tvořeného produktem Tinuvin.

Analýza:

Na základě analýzy předcházející tabulky uvádějící tvrdost podle Königa pryskyřice UV (s inhibitorem) při různých obsazích fotoiniciátoru (butyllaktat) v závislosti na rychlosti pásu UV-stolice lze konstatovat, že k zesítnění dochází ve všech případech, tj. při různých obsazích fotoiniciátoru a to dokonce i při nízkém obsahu fotoiniciátoru a maximální rychlosti posunu pásu v UV-lavici. Hodnoty tvrdosti podle Königa leží nezávisle na obsahu fotoiniciátoru a rychlosti posunu pásu v UV-stolici mezi 19,6 a 29,4. Nicméně by se zdálo, že směs s obsahem fotoiniciátoru 1 % poskytuje míru zesítnění vyšší, než jak je tomu u ostatních směsí a to i přes změnu rychlosti posunu pásu v UV-stolici.

2.2. Vývoj tvrdosti podle Königa s časem pryskyřice A (s inhibitorem) a referenční pryskyřice na kovové destičce (ocel) povlečené na jedné straně promotorem adheze.

Kovová destička, která byla předběžně odmaštěna, se na jedné straně povleče promotorem adheze nebo podkladovým nátěrem (4% isopropyltitanát v isopropylalkoholu). Potom se na každou stranu destičky nanese pryskyřice (pryskyřice A a referenční pryskyřice), načež se až do 5 dnů po nanešení sleduje vývoj tvrdosti podle Königa.

29.06.99

Výsledky

Tabulka 3

Hmotn.% PA v roztoku vztaženo na směs POS+PA	1.den bez podklado- vého ná- těru	1.den s podkla- dovým ná- těrem	5.den bez podklado- vého ná- těru	5.den s podkla- dovým ná- těrem
Tvrдост podle Königa				
2 %	35,0	25,2	37,0	33,6
3 %	39,2	31,4	45,6	33,9
refereční vzorek	48,2	58,5	48,5	59,4

Analýza:

Tvrдост podle Königa referenční pryskyřice je vyšší než tvrдост podle Königa pryskyřice A. Nicméně její hodnota zůstává nezměněna v průběhu doby sledování pěti dnů při okolní teplotě. Promotor adheze zlepšuje tvrдост podle Königa v případě referenční pryskyřice. Pokud jde o pryskyřici A, snižuje promotor adheze tvrдост podle Königa. Tvrдост podle Königa pryskyřice A se zvyšuje po 5 dnech při okolní teplotě.

Příklad 3

Kontrola antiadheze pryskyřice UV

Podstata testu: Standardní test ASTM F 607-84

Antiadhezní test se provádí za použití tensometru. Na každou stranu těsnění soft (kartonové těsnění), které bylo předběžně impregnováno, se nanese pomocí meyerovy lišty film pryskyřice POS s malou tloušťkou. Tento pryskyřičný film olejovitého vzhledu se potom zesítuje průchodem

UV-stolicí, přičemž rychlost posunu pásu UV-stolice je nastavena na 2,8 m/min, aby se zajistilo úplné zesítnění pryskyřice. V případě referenční pryskyřice se těsnění po nanesení filmu pomocí Meyerovy lišty uloží do sušárny, jejíž teplota je nastavena na teplotu 150 °C, a zde se ponechá po dobu asi 5 až 10 minut.

Po nalakování těsnění se z těsnění vyseknou pomocí duté raznice dva kruhové vzorky (o průměru 50 mm) mající formu kotouče, který je na obou stranách opatřen antiadhezním lakem. Každý vzorek se uloží mezi suporty z litiny G5. Pomocí lisu se vyvine tlak 10 Mpa na kruhové vzorky nacházející se mezi suporty lisu, čímž se imituje situace, kdy je těsnění sevřeno mezi blokem motoru a hlavou válce v průběhu jejího utažení. Uvedený tlak 10 MPa se vyvine utažením šroubů uložených na koncích lisu pomocí klíče s dynamometrem.

Potom se soustava obsahující lakované kotoučové vzorky vystaví působení teploty 130 ° po dobu 72 hodin.

Po pobytu vzorků při teplotě 130 °C po dobu 72 hodin v uvedené sušárně se lisy vyjmou se sušárny a ponechají se při okolní teplotě po dobu jednoho dne za účelem jejich vychladnutí. Lisy se potom demontují a získají se sevřené suporty, mezi kterými jsou uzavřeny kruhové vzorky těsnění. Tyto suporty se vloží do upravených čelistí tensometru, jehož úkolem bude měřit sílu (v Newtonech), kterou je třeba vyvinout k tomu, aby se dosáhlo oddělení obou suportů uzavírajících mezi sebou těsnění (síla odtrhu). Ve skutečnosti, lakovací pryskyřice uložená na těsnění může potom, co byla vystavena teplotě 130 °C a tlaku 10 MPa, vstoupit do vzájemné silové interakce s materiálem suportů, což jinými slovy znamená, že lne k uvedeným suportům.

Jestliže tensometr naměří velikou sílu v okamžiku oddělení suportů, znamená to, že lak k suportu přilnul a že antiadheze pryskyřice je slabá.

29.06.99

Někdy dochází k tomu, že suporty se v průběhu demontáže lisu po jeho pobytu v sušárně při teplotě 130 °C po dobu 72 hodin oddělí samy od sebe. Takové spontánní oddělení předběžně nalakovaného těsnění od materiálu suportu je důkazem znamenité antiadheze silikonové pryskyřice použité k nalakování těsnění. V tomto případě je přilnavost těsnění zcela zanedbatelná. V tomto případě lze tedy připustit, že síla potřebná k oddělení suportů uzavírajících těsnění je nulová a že použitá pryskyřice má významnou antiadhezní schopnost.

Po oddělení suportů v tensometru je každý suport použitý pro sevření těsnění analyzován operátorem za účelem stanovení procentického podílu pryskyřice ulpělé na suportu. Tento procentický podíl lze vyjádřit v procentickém porušení soudržnosti těsnění nebo adheze těsnění k suportu (kohezní nebo adhezní typ porušení spoje). 100% porušení soudržnosti těsnění znamená, že těsnění natolik přilnulo k suportům, že se při oddělování suportů roztrhlo na dvě části, které zůstaly lpět k suportům. Naopak 0% porušení soudržnosti odpovídá dokonalé antiadhezi pryskyřice vůči suportům, při které na suportech po jejich oddělení v tensometru nezůstávají žádné stopy po pryskyřici.

Výsledky:

Testovaná pryskyřice = pryskyřice UV typu A s inhibito-
rem Tinuvin (50 ppm) a referenč-
ní pryskyřice,

nanesení pryskyřice: Meyerova lišta č.3, tloušťka nane-
seného povlaku asi 15 až 20 μm ,

zesítnění UV: 1 průchod UV-stolicí, rychlost = 10 % (2,8
m/min),

zesítnění: referenční pryskyřice: 10-15 minut při 150 °C
při konstantním růstu teploty ze 70 °C na 150 °C.

Tabulka 4

%PA v roztoku vztaženo na směs POS+PA	Síla odtrhu (N)	Napětí při lomu (MPa)	Typ porušení spoje
1 % č.1	274,1	0,140	90%, adhezivní
1 % č.2	562	0,287	85%, adhezivní
Průměr pro 1 %	418,2	0,213	85-90%, adhez.
2 % č.1	493,1	0,251	80%, adhezivní
2 % č.2	503,4	0,257	70%, adhezivní
Průměr pro 2 %	498,2	0,254	75%, adhezivní
3 % č.1	563,5	0,287	75%, adhezivní
3 % č.2	156,9	0,080	65%, adhezivní
Průměr pro 3 %	360,2	0,184	70%, adhezivní
Ref.vzorek č.1	439,4	0,224	95%, adhezivní
Ref.vzorek č.2	346,6	0,177	98%, adhezivní
Průměr pro ref.vz.	393,0	0,200	97%, adhezivní

Analýza:

Z tabulky 4 shrnující hodnoty antiadhezního testu pryskyřice UV typu A a referenční pryskyřice vyplývá, že pryskyřice UV má přibližně stejnou antiadhezní schopnost při různých obsazích fotoiniciátoru (střední hodnota síly odtrhu mezi 498 a 360 N). Tato antiadheze je srovnatelná s antiadhezí referenční pryskyřice (střední hodnota síly odtrhu 393 N). Antiadheze referenční pryskyřice je stejného řádu jako antiadheze pryskyřice UV.

Závěr

Pryskyřice UV typu A (pryskyřice s inhibitorem Tinuvin, fotoiniciátor zředěný v butyllaktátu) má stejné mechanické vlastnosti jako referenční pryskyřice. Výsledky antiadhezního testu ukazují, že % porušení adheze těsnění k suportu má hodnotu blízkou 100 % pro referenční pryskyřici.

a že má hodnotu mezi 70 a 90 % pro pryskyřici UV při ekvivalentní síle odtrhu.

Příklad 4

Vliv přítomnosti inhibitoru a chemické povahy ředidla použitého pro fotoiniciátor na antiadhezi

4.1 Pryskyřice UV typu A

Podstata testu: Za účelem zjištění vlivu inhibitoru a ředidla na antiadhezi byla série čtyř směsí (NRNC, NRAC, ARNC, ARAC) s obsahem fotoiniciátorového roztoku 2 % podrobena antiadheznímu testu.

Výsledky: viz tabulka 5.

Pryskyřice:

- . testovaná pryskyřice: pryskyřice A (jako v příkladech 1 až 3) popsána v I.1.
- . referenční pryskyřice: (jako v příkladech 1 až 3) popsána v příkladu 1.

Inhibitor: Tinuvin (jako v příkladech 1 až 3)

Nanesení: Meyerova lišta č.3, tloušťka nanesené vrstvy asi 15-20 μm

Zesítnění UV: 1 průchod UV-stolicí, rychlost=10 % (2,8 m/min)

Zesítnění: referenční pryskyřice: 10-15 minut při teplotě 150 °C při konstantní růstu teploty z teploty 70 na 150° C.

20.05.99

Tabulka 5

Pryskyřice	Síla odtrhu (N)	Napětí při lomu (MPa)	Typ porušení spoje
NRNC 2% č.1	493,1	0,251	80%,adhezivní
NRNC 2% č.2	503,4	0,257	70%,adhezivní
Průměr NRNC2%	498,2	0,254	75%,adhezivní
NRAC 2% č.1	89,0	0,045	95%,adhezivní
NRAC 2% č.2	39,1	0,020	95%,adhezivní
Průměr NRAC2%	64,0	0,033	95%,adhezivní
ARNC 2% č.1	0	blízké 0	100%,adhezivní
ARNC 2% č.2	0	blízké 0	100%,adhezivní
Průměr ARNC2%	0	blízké 0	100%,adhezivní
ARAC 2% č.1	0	blízké 0	100%,adhezivní
ARAC 2% č.2	28,6	0,015	100%,adhezivní
Průměr ARAC1%	14,3	0,007	100%,adhezivní
Ref.vzorek č.1	372,8	0,190	90%,adhezivní
Ref.vzorek č.2	402,2	0,205	90%,adhezivní
Průměr ref.vz.	387,5	0,198	90%,adhezivní

-NRNC =pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru a fotoiniciátorem
zředěným butyllaktátem,

-NRAC =pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru a fotoiniciátorem
zředěným isopropylalkoholem (IPA),

-ARNC =pryskyřice UV bez inhibitoru a s fotoiniciátorem
zředěným butyllaktátem,

-ARAC =pryskyřice UV bez inhibitoru a s fotoiniciátorem
zředěným isopropylalkoholem.

Poznámka:

Pokud jde o oba testy s pryskyřicí ARNC a druhý test s pryskyřicí NRAC, suporty z litiny G₃ uzavírající těsnění se jednoduše oddělí při demontáži lisu po jeho pobytu v sušárně při teplotě 130 °C. V těchto případech je tedy síla odtrhu nulová a napětí při lomu je přibližně rovné 0.

Analýza:

Vliv inhibitoru na antiadhezi laku je významný. Pryskyřice UV neobsahující inhibitor (ARNC, ARAC) mají hodnotu síly odtrhu prakticky nulovou a není někdy nezbytné podrobovat suporty uzavírající lakované těsnění antiadheznímu testu, neboť při demontáži lisu těsnění nevykazuje žádnou adhezi k suportům. Pryskyřice UV ARNC a ARAC mají ve srovnání s referenční pryskyřicí (síla odtrhu ekvivalentní 387,5 N) lepší antiadhezní vlastnosti.

Pryskyřice UV bez inhibitoru (ARNC a ARAC) má 100% hodnotu porušení adheze spoje (90% hodnota v případě referenční pryskyřice). Tyto 100% hodnoty porušení adheze u pryskyřic UV ARNC a ARAC dokazují, že tyto pryskyřice neulpívají na suportech z lininy G5 a že mají znamenité chování vůči tlaku působícímu při antiadhezním testu.

4.2-Pryskyřice UV typu E

Zopakuje se postup podle příkladu 4.1, přičemž se použije pryskyřice E popsaná v I.1. Antiadheznímu testu byla podrobena směs typu ARAC mající obsah roztoku fotoiniciátoru 1 %.

Výsledky:

- síla odtrhu (N): 0,
- napětí při lomu (MPa): blízké 0,
- typ porušení spoje: 100%, adhezivní.

Příklad 5

Sledování dynamické viskozity pryskyřic UV (NRNC, NRAC, ARNC, ARAC) s 2% obsahem roztoku fotoiniciátoru

Cílem této studie je vyhodnotit dynamické viskozity každé pryskyřice UV v časové etapě 3 dnů a sledovat jejich vývoj. To se děje za účelem určení hodnoty "pot life" každé z pryskyřic. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 6.

29.05.99

Tabulka 6

Pryskyřice	NRNC2%	NRAC2%	ARNC2%	ARAC2%
Dynamická viskozita				
1.den (Pa.s)	0,340	0,290	0,305	0,310
Dynamická viskozita				zesít'ovaná
3.den (Pa.s)	0,360	0,325	0,330	pryskyřice, pevná

-NRNC = pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru a fotoiniciátorem
zředěným butyllaktátem, typ A,

-NRAC = pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru a fotoiniciátorem
zředěným isopropylalkoholem (IPA), typ A,

-ARNC = pryskyřice UV bez inhibitoru a s fotoiniciátorem
zředěným butyllaktátem, typ A

-ARAC = pryskyřice UV bez inhibitoru a s fotoiniciátorem
zředěným isopropylalkoholem, typ A.

Použitým inhibítorem je stejné jako v předcházejících
případech produkt Tinuvin.

Příklad 6

Stanovení rychlosti polymerace pryskyřic UV

Cílem této studie je vyhodnotit rychlost polymerace každého typu pryskyřice UV a určit, při kterém obsahu fotoiniciátoru je polymerace nejrychlejší a to za účelem potvrzení výsledků, které byly získány v předcházejících testech, a stanovení nejvyššího stupně zesítění. Rychlost polymerace se stanoví pomocí přístroje VNC RAPRA UV (firma RAPRA Ltd.)

Měří se čas, kdy dojde k zesítění 95 % pryskyřice (T95). Tento čas bude vyneseno do grafů.

6.1. Pryskyřice UV typu A:

Připojený obr.1 znázorňuje křivky $T95 = f(\text{obsah roztoku fotoiniciátoru } 18 \%)$ pro pryskyřici A, přičemž se mění složení způsobem uvedeným níže:

- NRNC = pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru a fotoiniciátorem zředěným butyllaktátem, typ A,
- NRAC = pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru a fotoiniciátorem zředěným isopropylalkoholem (IPA), typ A,
- ARNC = pryskyřice UV bez inhibitoru a s fotoiniciátorem zředěným butyllaktátem, typ A
- ARAC = pryskyřice UV bez inhibitoru a s fotoiniciátorem zředěným isopropylalkoholem, typ A.

6.2. Pryskyřice UV typu A, B, C, D a E (viz I.1)

Připojené obr. 2 až 5 znázorňují křivky RAPRA $T95 = f(\text{obsah roztoku fotoiniciátoru } 18 \%)$ pro pryskyřice A až D popsané výše v I.1. Rozpouštědlem je IPA. Není použit inhibitor. Pro pryskyřici typu E činí hodnota RAPRA $T95$ 0,8 minuty při obsahu roztoku fotoiniciátoru 1 %.

Příklad 7

Chování pryskyřic UV vůči olejům

7.1 Pryskyřice UV typu A

Podstata testu:

Chování vůči olejům umožňuje ověřit neškodnost a stabilitu pryskyřice vůči olejům, které se používají pro mazání motorů za fyzikálních (teplotních) a mechanických podmínek, které přichází v úvahu při pracovním režimu motoru. Tento test má důležitost vzhledem k tomu, že umožňuje posoudit, zda nedojde degradaci antiadhezni silikonové pryskyřice a zda si tato pryskyřice zcela zachová své výchozí vlastnosti. Konečným cílem tohoto testu je ověřit, že pryskyřice má adekvátní vlastnosti k tomu,

29.05.99

aby byla schopna čelit chemické agresi, které bude vystavena v průběhu chodu motoru.

Za účelem vyhodnocení chování vůči olejům se vzorek pryskyřice dané hmotnosti vloží do motorového oleje, kde se vystaví působení teploty 150 °C po dobu 72 hodin. Potom se zkoumají následující parametry:

- změna hmotnosti vzorku,
- změna pevnosti podle Shora vzorku a
- změna tloušťky vzorku.

Po získání všech experimentálních údajů se určí úbytek nebo nárůst hmotnosti vzorku, tloušťky vzorku a pevnosti vzorku, vyjádřený v procentech.

Procentický údaj blízký 0, a to v případě každého ze studovaných parametrů (hmotnost, tloušťka nebo tvrdost) potvrzuje znamenité chování vůči olejům za podmínek simulujících chod motoru v pravidelném režimu (150 °C).

Výsledky:

Chování vůči olejům bylo stanoveno pro pryskyřice UV typu A (viz I.1) bez inhibitoru = AR (0,5 %, 1 % fotoiniciátoru AC,NC) a s inhibitorem NR (1 %, 3 % fotoiniciátoru).

- NR: pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru
- AR: pryskyřice UV bez inhibitoru
- NC: fotoiniciátor zředěný v butyllaktátu
- AC: fotoiniciátor zředěný v IPA.

Fotoiniciátor, inhibitor, pryskyřice A a referenční pryskyřice jsou stejné jako v příkladech 1 až 6.

⇒ Procentické změny hmotnosti pryskyřic UV NR, AR před a po vystavení účinku olejů při teplotě 150 °C.

29.06.99

Tabulka 7

Procentické údaje	% hmotnosti (g)	% tvrdosti podle Shora A	% tloušťky E (mm)
NRNC 1 %	+6,39	křehká	+2,73
NRNC 3 %	+6,55	křehká	+4,74
NRAC 1 %	+7,71	křehká	+2,42
NRAC 3 %	+8,65	křehká	+3,11
ARNC 0,5 %	+4,87	-4,95	+3,59
ARNC 1 %	+5,20	-2,27	+2,28
ARAC 0,5 %	+5,75	-2,12	+1,48
ARAC 1 %	+6,63	-2,13	+2,78
Ref.vzorek	+4,90	-4,77	+1,63

Analýza:

Podle hodnot změn hmotnosti mají referenční pryskyřice a pryskyřice typu A ARNC 0,5 % nejlepší chování vůči olejům. Pryskyřice A-NR mají méně dobré chování vůči olejům, zatímco pryskyřice A-AR mají zlepšené chování vůči olejům. Pryskyřice A-NR mají sklon ke křehkosti. Tvrdost podle Shora A a tloušťka pryskyřic A a referenční pryskyřice nejsou působením olejů při uvedeném testu nikterak výrazně změněny.

7.2. Pryskyřice UV typu E:

Zopakuje se postup podle příkladu 7.1 za použití pryskyřice E popsané v I.1. Testu určujícím chování vůči olejům se podrobí směs typu ARAC mající obsah roztoku fotoiniciátoru 1 %.

Výsledky:

-% hmotnosti M (g): +6,4,

-% tvrdosti podle Shora A: -2,5.

Příklad 8

Chování vůči chladicí kapalině

8.1. Pryskyřice UV typu A:

Podstata testu:

Test určující chování vůči chladicí kapalině je srovnatelný s výše uvedeným testem chování vůči olejům. Cílem tohoto testu je ověřit neškodnost pryskyřice UV ve styku s glykolem s chladicí kapalinou. Analýza a experimentální metodika testu určujícího chování vůči chladicí kapalině jsou prakticky analogické s analýzou a experimentální metodikou testu určujícího chování vůči olejům s tím rozdílem, že zesítované pryskyřičné vzorky se uloží do sušárny s teplotou nastavenou na 100 °C po dobu 72 hodin ve 100 ml chladicí kapaliny. Tento test umožňuje imitovat normální podmínky chodu motoru a zjistit, zda za těchto podmínek nedojde k degradaci pryskyřice působením glykolu.

Výsledky:

Test určující chování vůči chladicí kapalině byl proveden za použití pryskyřic typu A (viz I.1) bez inhibitoru = AR (0,5 %, 1 % fotoiniciátoru AC,NC) a typu A s inhibitorem NR (1 %, 3 % fotoiniciátoru):

- NR: pryskyřice UV s 50 ppm inhibitoru
- AR: pryskyřice UV bez inhibitoru
- NC: fotoiniciátor zředěný v butyllaktátu
- AC: fotoiniciátor zředěný v IPA.

Fotoiniciátor, inhibitor, pryskyřice A a referenční pryskyřice jsou stejné jako v příkladech 1 až 7.

29.05.99

Tabulka 8

Procentické údaje	% hmotnosti (g)	% tvrdosti podle Shora A	% tloušťky E (mm)
NRNC 1 %	-8,64	křehká	-6,81
NRNC 3 %	-3,42	křehká	-4,78
NRAC 1 %	-5,40	křehká	-2,39
NRAC 3 %	-3,36	křehká	-3,36
ARNC 0,5 %	-1,83	-3,30	-1,52
ARNC 1 %	-2,38	-2,51	-3,61
ARAC 0,5 %	-1,80	-2,85	-2,41
ARAC 1 %	-4,74	-6,56	-5,34
Ref.vzorek	-1,30	-1,15	-0,85

Analýza:

Úbytek hmotnosti způsobený působením chladicí kapaliny je výraznější u pryskyřic A-NR než u pryskyřic A-AR. Je to však referenční pryskyřice, která se chová nejlépe při testu určujících chování vůči chladicí kapalině (%M = 1,30). Pryskyřice A-AR s 0,5 % fotoiniciátoru mají znamenité chování vůči chladicí kapalině, které je srovnatelné s chováním referenční pryskyřice. Pryskyřice A-NR jsou po vystavení účinku chladicí kapaliny křehké. Tloušťka a tvrdost podle Shora A se mění jen málo.

8.2. Pryskyřice UV typu E:

Zopakuje se postup podle příkladu 8.1 za použití pryskyřice E popsané v I.1. Testu určujícím chování vůči chladicí kapalině se vystaví směs typu ARAC mající obsah roztoku fotoiniciátoru 1 %.

Výsledky:

- % hmotnosti M (g): -5,
- % tvrdosti podle Shora A: +8.

29.05.99

Příklad 9

Stanovení stupně zesítnění pomocí míry extrahovatelnosti (Ext)

Podstata testu:

Cílem testu je vyhodnotit vliv rozpouštědla na chemickou strukturu zesíťované silikonové pryskyřice. Válcovitý vzorek pryskyřice se uloží na dobu 72 hodin do rozpouštědla, přičemž ještě před tímto uložením se uvedený vzorek zváží.

Míra extrahovatelnosti odpovídá procentickému podílu hmotnosti pryskyřice extrahovanému rozpouštědlem (methylcyklohexan). V případě, že je míra extrahovatelnosti vysoká, potom je vysoká i hmotnost pryskyřice extrahovaná rozpouštědlem. Tato extrahovaná hmotnost pryskyřice je přímo úměrná stupni zesítnění, neboť čím vyšší je míra extrahovatelnosti, tím horší je stupeň zesítnění analyzované pryskyřice. Ve skutečnosti vysoká míra extrahovatelnosti znamená, že rozpouštědlo snadněji atakuje a rozkládá pryskyřici. Zase naopak, nízká míra extrahovatelnosti odpovídá znamenitému stupni zesítnění.

V dále zařazené tabulce jsou použity následující zkratky:

- výchozí M: hmotnost pryskyřice po zesítnění,
- zbobtnalá M: hmotnost pryskyřice, která absorbovala rozpouštědlo (72 hodin v methylcyklohexanu),
- extrahovaná M: hmotnost pryskyřice extrahovaná rozpouštědlem (výchozí M - konečná M),
- konečná M: výchozí hmotnost minus extrahovaná hmotnost rozpouštědlem (po uložení zbobtnalé pryskyřice do sušárny s teplotou 70 °C na dobu 24 hodin).

Míra extrahovatelnosti:

$$\text{Ext \%} = (\text{výchozí M} - \text{konečná M}) \cdot 100 / \text{výchozí M}$$

29.05.99

Pryskyřice A (viz I.1), referenční pryskyřice, inhibitor (u NR - 50 ppm, bez u AC) a fotoiniciátor jsou stejné jako v příkladech 1 až 8.

Výsledky:

Pracovní podmínky jsou stejné jako v příkladu 8.

Tabulka 9

	Výchozí M	Zbobjtna- lá M	Extraho- vaná M	Konečná hmotn.M	%G	%Ext	Mc
NRNC1%	2,9110	4,4320	0,1460	2,7650	52,25	5,02	495,29
NRNC3%	2,8125	4,4735	0,1005	2,7120	59,06	3,57	728,13
NRAC1%	2,5855	3,9345	0,0995	2,4860	52,17	3,85	454,87
NRAC3%	2,8650	4,9560	0,2375	2,6275	72,98	8,29	788,58
ARNC0							
0,5 %	3,0115	4,1060	0,0955	2,9160	36,34	3,17	263,83
ARNC1%	2,6150	3,6925	0,1100	2,5055	41,20	4,19	316,62
ARAC							
0,5 %	2,8315	3,9870	0,1580	2,6735	40,81	5,58	312,08
ARAC1%	2,6935	4,1585	0,1190	2,5745	54,39	4,42	485,89
Ref.vz.	2,7440	3,9080	0,1160	2,6280	42,42	4,23	330,66

-Mc: střední číselná hmotnost meziřetězcových spojení,

-%G: míra zbobjtnání,

-%Ext: míra extrahovatelnosti,

-NC: butyllaktátové rozpouštědlo,

-AC: rozpouštědlo IPA.

Analýza:

Pryskyřice A-AR (ARNC 0,5 %, ARNC 1 % a ARAC 0,5 %, ARAC 1 %) si po ponoření do methylcyklohexanu na dobu 72 hodin zachovávají své schopnosti a znamenité fyzikálně-chemické vlastnosti, které jim umožňují odolat působení rozpouštědla. Tyto pryskyřice mají nízkou míru extrahovatelnosti.

29.08.99

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použití za účelem realizace impregnace nebo impregnací nebo antiadhezního povlaku nebo povlaků, provedených na rozmezí bloku motoru a hlavy válce a aplikovaných na plošná těsnění, zejména těsnění hlavy válce, kompozic na bázi alespoň jednoho polyorganosiloxanu zesítovatelného kationtovým mechanismem a účinného katalytického množství alespoň jedné iniciátorové soli (PA), přičemž toto použití je vyznačené tím, že

i) iniciátorová sůl (PI) je tvořena alespoň jedním oniumborátem prvku ze skupiny 15 až 17 Periodického systému prvků (Chem. and Eng. News, sv.63, č.5, 26.4.únor 1985) nebo organokovového komplexu prvku ze skupiny 4 až 10 Periodického systému prvků (stejný odkaz),

□ přičemž kationtová část uvedeného borátu je zvolena z množiny zahrnující

1) oniové kationty obecného vzorce I



ve kterém:

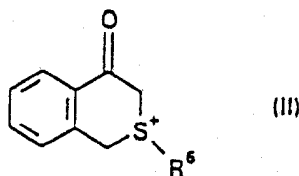
- A znamená prvek ze skupiny 15 až 17, jakým je například I, S, Se, P nebo N,
- R^1 znamená karbocyklickou nebo heterocyklickou arylovou skupinu obsahující 6 až 20 uhlíkových atomů, přičemž heterocyklická skupina může jako heteroatomy obsahovat dusík nebo síru,
- R^2 znamená R^1 nebo lineární nebo rozvětvenou alkylovou nebo alkenylovou skupinu obsahující

1 až 30 uhlíkových atomů, přičemž skupiny R^1 a R^2 jsou případně substituovány alkoxy-skupinou obsahující 1 až 25 uhlíkových atomů, alkylovou skupinou obsahující 1 až 25 uhlíkových atomů, nitro-skupinou, chlorem, bromem, kyano-skupinou, karboxy-skupinou, esterovou skupinou nebo merkapto-skupinou,

- n znamená celé číslo od 1 do $v+1$, kde v znamená valenci prvku A,

- m znamená celé číslo od 0 do $v-1$, přičemž $n+m = v+1$,

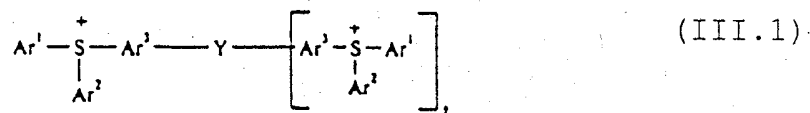
2) oxoisoithiochromaniové kationty mající obecný vzorec II



ve kterém R^6 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů

3) sulfoniové kationty, ve kterých kationtová část obsahuje

→ 3.1. alespoň jeden polysulfoniový subjekt obecného vzorce III.1



29.05.99

ve kterém

- symboly Ar^1 , které mohou být stejné nebo odlišné, znamenají každý jednovalenční fenylovou nebo naftylovou skupinu případně substituovanou jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, přímou nebo rozvětvenou alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, skupinu $-OH$, skupinu $-COOH$, $-COO$ -alkylesterovou skupinu, ve které je alkylovým zbytkem přímý nebo rozvětvený zbytek obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, a skupinu vzorce $-Y^4-Ar^2$, ve kterém symboly Y^4 a Ar^2 mají významy uvedené bezprostředně níže,
- symboly Ar^2 , které jsou stejné nebo odlišné jeden od druhého nebo od Ar^1 , znamenají každý jednovalenční fenylovou nebo naftylovou skupinu případně substituovanou jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, přímou nebo rozvětvenou alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, skupinu $-OH$, skupinu $-COOH$ nebo $-COO$ -alkylesterovou skupinu, ve které je alkylová část tvořena přímým nebo rozvětveným zbytkem obsahujícím 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů,
- symboly Ar^3 , které jsou stejné nebo odlišné, znamenají každý jednovalenční fenylovou nebo naftylovou skupinu případně substituovanou jedním nebo více substituenty zvolenými z množiny zahrnující přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů, přímou nebo rozvětvenou alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1

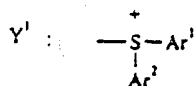
29.05.99

až 6 uhlíkových atomů, atom halogenu, skupinu -OH, skupinu -COOH nebo -COO-alkylesterovou skupinu, ve které je alkylová část tvořena přímým nebo rozvětveným zbytkem obsahujícím 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů,

t znamená celé číslo od 0 do 1,

při zachování dodatečných podmínek, podle kterých:

- + když $t = 0$, potom symbol Y znamená monovalenční skupinu Y^1 znamenající skupinu vzorce



ve kterém mají symboly Ar^1 a Ar^2 výše uvedené významy,

- + když $t = 1$:

- * jednak potom symbol Y znamená dvouvalenční skupinu mající následující významy Y^2 až Y^4 :

- Y^2 : skupina vzorce



ve kterém symbol Ar^2 má výše uvedené významy,

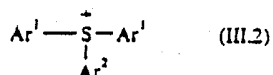
- Y^3 : jednoduchá valenční vazba,
- Y^4 : dvouvalenční zbytek zvolený z množiny zahrnující



přímý nebo rozvětvený alkylenový zbytek obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů a zbytek vzorce $-Si(CH_3)_2O-$,

29.05.99

- * a jednak, a to pouze v případě, kdy symbol Y znamená Y^3 nebo Y^4 , mají Ar^1 a Ar^2 (terminální) kromě výše uvedených významů možnost být vzájemně spojeny zbytkem Y' tvořeným Y^1 znamenajícím jednoduchou valenční vazbu nebo Y'^2 znamenajícím dvouvalenční zbytek zvolený ze zbytků uvedených ve spojitosti s definicí Y^4 , který je vložen mezi dva protilehlé uhlíkové atomy nacházející se na každém aromatickém kruhu v poloze ortho vzhledem k atomu uhlíku, který je přímo vázán ke kationtu S^+ ,
- 3.2. nebo/a alespoň jeden monosulfoniový subjekt mající jediné kationtové centrum S^+ na mol kationtu a obsahující ve většině případů subjekt obecného vzorce



ve kterém Ar^1 a Ar^2 mají významy uvedené výše v souvislosti se vzorcem III.1, včetně možnosti přímého vzájemného spojení pouze jedné ze skupin Ar^1 ke skupině Ar^2 způsobem, který byl definován výše v souvislosti s definicí dodatečných podmínek vstupující v platnost v případě, že $t=1$ ve vzorci II zahrnujícím zbytek Y' ,

- 4) organokovové kationty obecného vzorce IV



ve kterém

- M znamená kov ze skupiny 4 až 10 Periodického systému prvků, zejména železo, mangan, chrom nebo kobalt.
- L^1 znamená ligand připojený ke kovu M přes

29.05.99

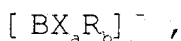
elektrony π , přičemž ligand je zvolen z množiny zahrnující ligandy η^3 -alkyl, η^5 -cyklopentadienyl a η^7 -cykloheptatrienyl, a η^6 -aromatické sloučeniny zvolené z množiny zahrnující případně substituované η^6 -benzenové ligandy a sloučeniny mající 2 až 4 kondenzované kruhy, přičemž každý z těchto kruhů je schopen přispívat do valenční vrstvy kovu M 3 až 8 elektrony π ,

- L^2 znamená ligand připojený ke kovu M přes elektrony π , přičemž každý ligand je zvolen z množiny zahrnující η -cykloheptatrienylové ligandy a η^6 -aromatické sloučeniny zvolené z množiny zahrnující případně substituované η^6 -benzenové ligandy a sloučeniny mající 2 až 4 kondenzované kruhy, přičemž každý z těchto kruhů je schopen přispívat do valenční vrstvy kovu M 6 nebo 7 elektrony π ,

- L^3 znamená 0 až 3 stejné nebo odlišné ligandy připojené ke kovu M přes elektrony σ , přičemž ligand nebo ligandy jsou zvoleny z množiny zahrnující CO a NO_2^+ a celkový elektronový náboj q komplexu, ke kterému přispívají L^1 , L^2 a L^3 a iontový náboj kovu M, je pozitivní a roven 1 nebo 2,

a

□ aniontová část uvedeného borátu má obecný vzorec



ve kterém

- a a b znamenají celá čísla od 0 do 3 pro a a od 1 do 4 pro b, přičemž $a+b = 4$,
- symboly X znamenají:
 - * atom halogenu, kdy $a = 0$ až 3,
 - * funkční skupinu OH, kdy $a = 0$ až 2,
- symboly R jsou stejné nebo odlišné a znamenají

29.05.99

⇒ fenylovou skupinu substituovanou alespoň jednou elektrofilní (elektroatraktivní) skupinou, jakou je například OCF_3 , CF_3 , NO_2 nebo CN , nebo/a alespoň dvěma atomy halogenů, což platí v případě, že kationtovou částí je onium prvku ze skupiny 15 až 17 Periodického systému prvků,

⇒ fenylovou skupinu substituovanou alespoň jedním elektrofilním (elektroatraktivním) prvkem nebo skupinou, zejména atomem halogenu (zejména fluoru), CF_3 , OCF_3 , NO_2 nebo CN , což platí v případě, že kationtovou částí je organokovový komplex prvku ze skupiny 4 až 10 Periodického systému prvků,

⇒ arylovou skupinu obsahující alespoň dvě aromatická jádra, jako například bifenylovou nebo naf-tylovou skupinu, která je případně substituována alespoň jedním elektrofilním (elektroatraktivním) prvkem nebo skupinou, zejména atomem halogenu, OCF_3 , CF_3 , NO_2 nebo CN , což platí v případě jakékoli kationtové části,

(2i) POS obsahuje alespoň jeden monomer nebo/a oligomer nebo/a polymer zvolený z množiny zahrnující:

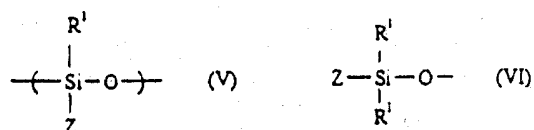
- sloučeniny obsahující alespoň jednu (organo)funkční můstkovou skupinu zesíťovatelnou kationtovým mechanismem (G_{fp}) heterocyklické povahy mající jeden nebo více elektron-donorových atomů, jakými jsou O, S, N a P, nebo/a
- sloučeniny obsahující alespoň jednu ethylenicky nenasycenou skupinu G_{fp} , která je substituována alespoň jedním elektron-donorovým atomem, který zvyšuje bazicitu systému π ,

(3i) skupiny G_{fp} jsou přítomné v množství (vyjádřeném v ekvivalentech na kilogram POS) alespoň rovném 0,01.

2. Použití podle nároku 1, v y z n a č e n é t í m, že použitý POS má skupiny G_{pe} epoxidového nebo/a vinyletherového typu a je zvolen z polyorganosiloxanů, které jsou

→ buď lineární nebo v podstatě lineární a tvořené jednotkami vzorce V, ukončenými jednotkami vzorce VI,

→ nebo cyklické a tvořené jednotkami vzorce V:



příčemž v uvedených vzorcích

- symboly R^1 jsou stejné nebo odlišné a znamenají
 - buď přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována výhodně jedním nebo více halogeny,
 - nebo případně substituovanou cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 8 uhlíkových atomů,
 - nebo arylovou nebo aralkylovou skupinu, případně substituovanou atomy halogenů nebo/a alkoxy-skupinami,
- symboly Z jsou stejné nebo odlišné a znamenají:
 - buď skupinu R^1 ,
 - nebo skupinu G_{fp} odpovídající epoxidovému nebo vinyletherovému zbytku připojenému ke křemíku přes dvouvalenční skupinu obsahující 2 až 20 uhlíkových atomů a případně heteroatom,

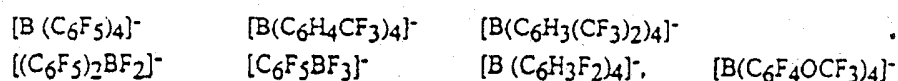
příčemž alespoň jeden ze symbolů Z odpovídá skupině G_{fp} .

3. Použití podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n é t í m, POS má viskozitu η (vyjádřenou v mPa.s při 25 °C) mezi 200 a 3000.

29.05.99

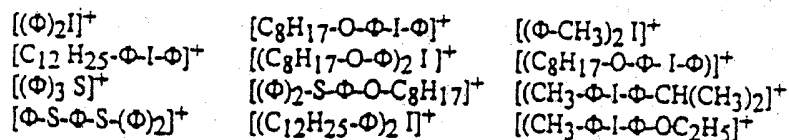
4. Použití podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n é t í m, že POS má viskozitu η (vyjádřenou v mPa.s při 25 °C) mezi hodnotou vyšší než 3000 a 10000.

5. Použití podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e n é t í m, že (foto)iniciátor PA obsahuje borátovou aniontovou část zvolenou z množiny zahrnující:



a jejich směsi.

6. Použití podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č e n é t í m, že kationtová část (foto)iniciátoru PA je oniového typu, přičemž je zvolena z množiny zahrnující následující části:



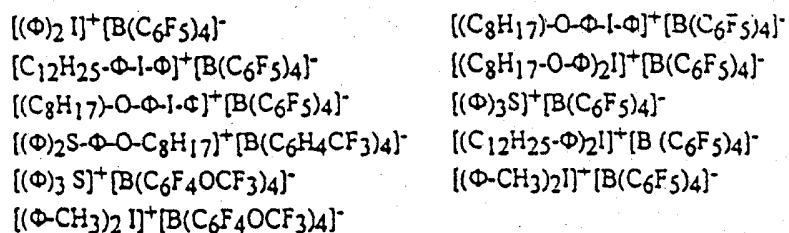
7. Použití podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č e n é t í m, kationtovou částí fotoiniciátoru PA je organokovový kationt zvolený z množiny zahrnující:

- $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-toluen})\text{Fe}^+$,
- $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-1-methylnaftalene})\text{Fe}^+$,
- $(\eta^5\text{-cyklopentadienyl})(\eta^6\text{-kumen})\text{Fe}^+$,

29.08.99

- . bis(η^6 -mesitylen)Fe⁺,
- . bis(η^6 -benzen)Cr⁺.

8. Použití podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a -
č e n é t í m, že fotoiniciátorem PA je oniumborát nebo/a
borát organokovových kationtů zvolený z množiny zahrnující



- . (η^5 -cyklopentadienyl) (η^6 -toluen)Fe⁺[B(C₆F₅)₄]⁻,
- . (η^5 -cyklopentadienyl) (η^6 -1methylnaftalen)Fe⁺[B(C₆F₅)₄]⁻,
- . (η^5 -cyklopentadienyl) (η^6 -kumen)Fe⁺[B(C₆F₅)₄]⁻.

9. Použití podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č e n é
t í m, že fotoiniciátor PA se použije v roztoku v organickém
rozpouštědle zvoleném z množiny zahrnující rozpouštědla
působící jako donory protonů.

10. Použití podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č e n é
t í m, že podkladem pro nesení silikonového povlaku, získaného
zesítním kationtovým mechanismem, je plošné těsnění, zejména
těsnění hlavy válce,

- které bylo předběžně impregnováno alespoň jedním
utěsňujícím materiálem tvořeným alespoň jedním zesíto-
vaným polymerem,
nebo/a
- které bylo předběžně povlečeno alespoň jednou vrstvou
alespoň jednoho elastomeru.

11. Použití podle některého z nároků 1 až 10, v y z n a č e n é t í m, že povlak získaný zesíťením kationtovým mechanismem je jedno- nebo vícevrstvý a má tloušťku mezi 1 a 100 μm .

12. Způsob realizace impregnace nebo impregnací nebo/a antiadhezního povlaku nebo povlaků v rozmezí blok motoru/hlava válce tepelných motorů na podkladech tvořených plošnými těsněními, zejména těsněními hlavy válce, v y z n a č e n ý t í m, že v podstatě zahrnuje:

1) nanesení kompozice definované v některém z nároků 1 až 11 vedených na použití:

- buď přímo na holý povrch plošného těsnění, zejména těsnění hlavy válce,
- nebo na plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce, předběžně impregnované alespoň jedním materiálem poskytujícím těsnění nepropustnost a tvořeným alespoň jedním zesíťovaným polymerem,
- nebo na plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce, předběžně povlečené alespoň jednou vrstvou alespoň jednoho elastomeru,
- nebo na plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce, předběžně impregnované alespoň jedním materiálem poskytujícím těsnění nepropustnost a tvořeným alespoň jedním zesíťovaným polymerem a předběžně povlečeným alespoň jednou vrstvou alespoň jednoho elastomeru,

a

2) zesíťení kompozice působením ultrafialového záření nebo/a působením elektronového svazku nebo/a působením tepelné energie.

13. Plošné těsnění, zejména těsnění hlavy válce, v y z n a - č e n é t í m, že je impregnováno nebo/a povlečeno matricí získanou zesíťením kationtovým mechanismem v souladu s použitím

29.06.99

definovaným v nárocích 1 až 11 nebo/a se způsobem podle nároku 12.

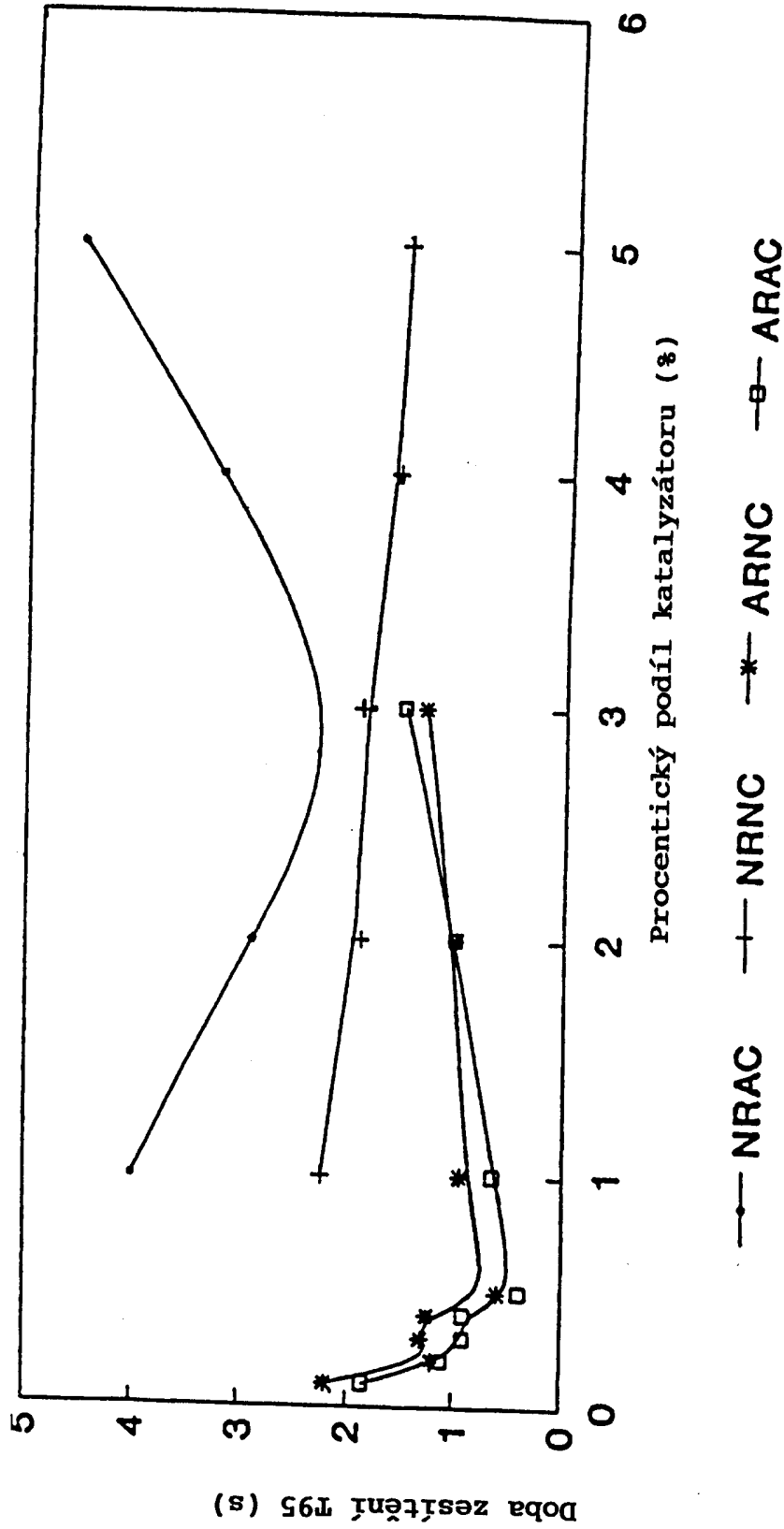
14. Silikonová kompozice zesíťovatelná kationtovým mechanismem, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje:

- alespoň jeden POS mající skupiny G_{fp} definované v některém z nároků 1 až 3,
- alespoň jeden iniciátor, výhodně fotoiniciátor PA oniumborátového typu definovaný v některém z nároků 1 a 5 až 8,
- alespoň jedno rozpouštědlo iniciátoru PA definované v nároku 9 a
- alespoň jednu přísadu zvolenou z množiny zahrnující přísady, které se obecně používají při zpracování prováděných za účelem poskytnutí nepropustnosti a anti-adheze v úrovni rozhraní hlava válce/blok motoru a zejména u plošných těsnění, jakými jsou obzvláště těsnění hlavy válce.

Zastupuje:

29.08.99

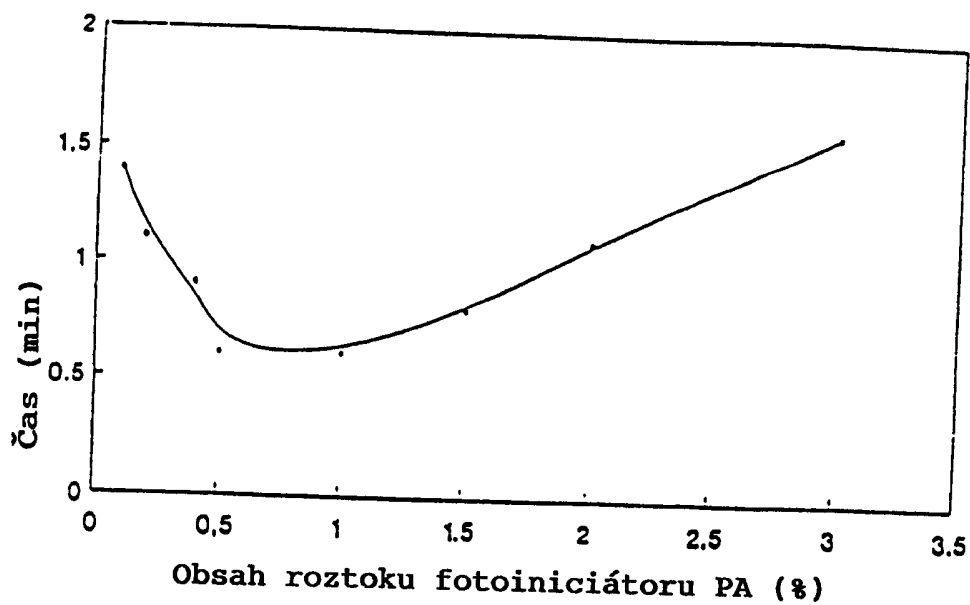
1/3



OBR. 1

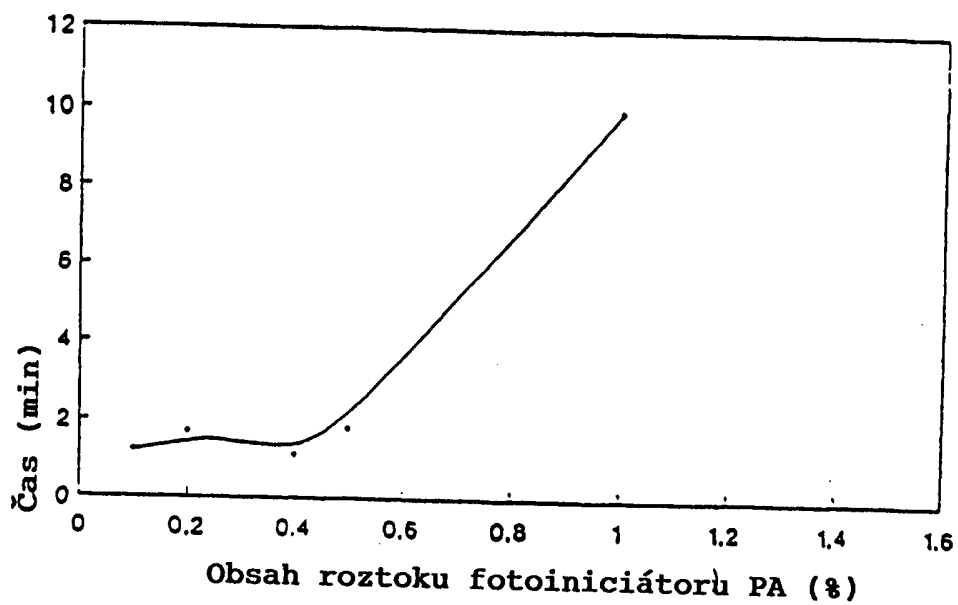
29.08.99

Pryskyřice A



OBR. 2

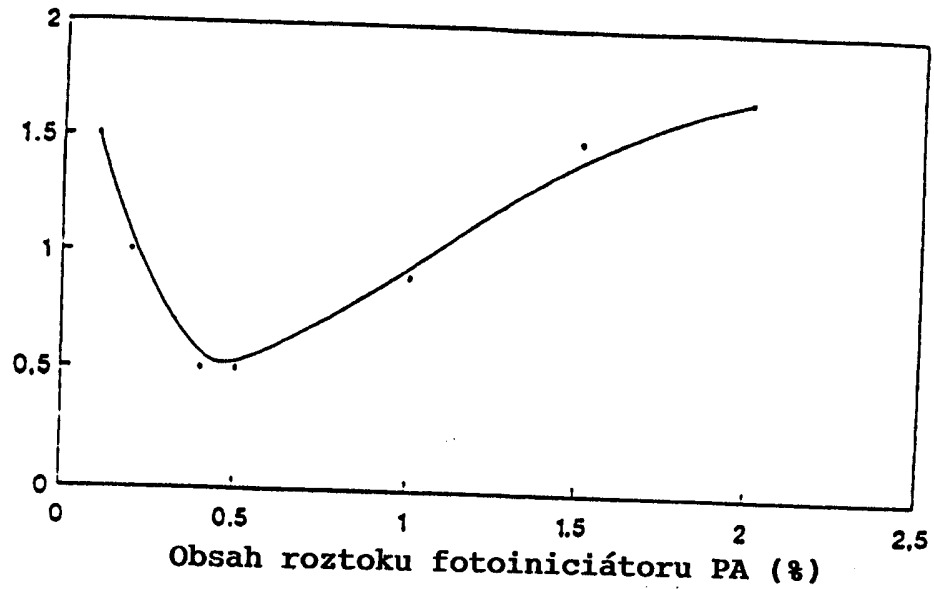
Pryskyřice B



OBR. 3

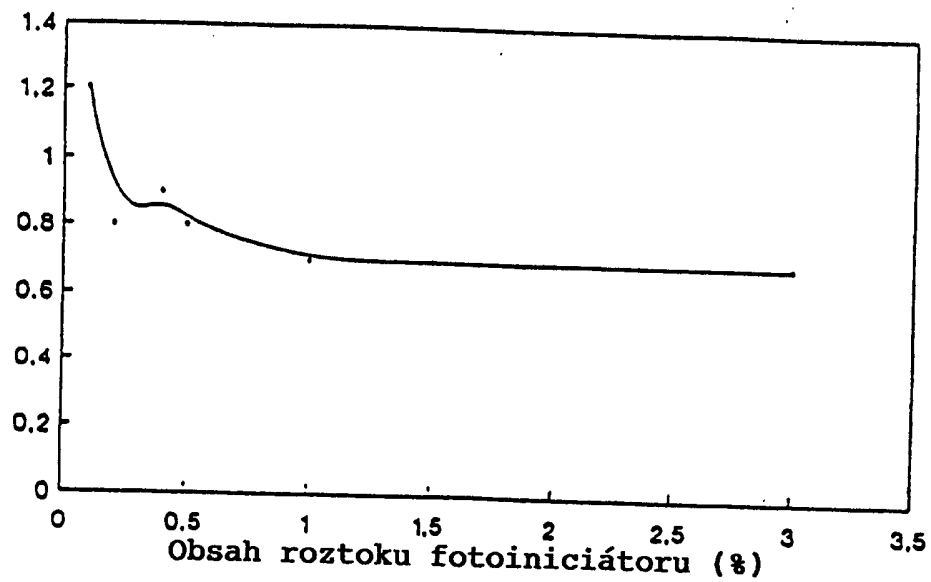
29.08.99

Pryskyřice C



OBR. 4

Pryskyřice D



OBR. 5