

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6336398号
(P6336398)

(45) 発行日 平成30年6月6日 (2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月11日 (2018.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 83/06 (2006.01)
CO8L 83/05 (2006.01)
CO8K 5/3462 (2006.01)
CO8K 5/55 (2006.01)
CO9D 183/06 (2006.01)

CO8L 83/06
CO8L 83/05
CO8K 5/3462
CO8K 5/55
CO9D 183/06

請求項の数 5 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-550404 (P2014-550404)
(86) (22) 出願日 平成24年12月21日 (2012.12.21)
(65) 公表番号 特表2015-507682 (P2015-507682A)
(43) 公表日 平成27年3月12日 (2015.3.12)
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/071299
(87) 国際公開番号 W02013/101742
(87) 国際公開日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
審査請求日 平成27年12月3日 (2015.12.3)
(31) 優先権主張番号 61/581, 257
(32) 優先日 平成23年12月29日 (2011.12.29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
- 3427, セント ポール, ポスト オ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100107456
弁理士 池田 成人
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100162352
弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オンデマンド型硬化性ポリシロキサンコーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 2 つのヒドロキシシリル部分を含有反応性シラン官能基を含む、少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも 2 つのヒドロシリル部分を含有反応性シラン官能基を含む、少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(c) 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカ - 5 - エン (T B D)、7 -
メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカ - 5 - エン (M T B D)、2
- t e r t - ブチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 8 - ジアザビシク
ロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン (D B U)、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0]
- 5 - ノネン (D B N)、1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン
、及びこれらの組み合わせから選択された少なくとも 1 つの塩基の少なくとも 1 つのテト
ラアリアルホウ酸塩を含む、光により活性化可能な少なくとも 1 つの成分と、
を含み、

前記成分 (a) 及び (b) のうちの少なくとも一方が少なくとも 3 つの平均反応性シラ
ン官能基を有する、硬化性組成物。

【請求項 2】

前記成分 (a) が、以下の一般式 (I) により表されるポリシロキサンから選択され、

$(OH)_p - Si(R')_3 - p - [G - Si(R')_2]_t - O - [(R')_2 Si O]_q [Si(R')_2 - G]_t - Si(R')_3 - p - (OH)_p$ (I)

[式中、各pは独立して1、2又は3の整数であり、各Gは独立して二価結合基であり、各R'は独立して、アルキル、アルケニル、フルオロアルキル、アリール、フルオロアリール、シクロアルキル、フルオロシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロフルオロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロフルオロアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロフルオロシクロアルキル、及びこれらの組み合わせから選択され、qは0～15、000の整数であり、各tは独立して0又は1の整数である。]

前記成分(b)が、以下の一般式(II)により表されるポリシロキサンから選択され、

$R'_2 R'' Si O (R'_2 Si O)_r (H R' Si O)_s Si R'' R'_2$ (II)

[式中、各R'は独立して、アルキル、アルケニル、フルオロアルキル、アリール、フルオロアリール、シクロアルキル、フルオロシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロフルオロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロフルオロアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロフルオロシクロアルキル、及びこれらの組み合わせから選択され、各R''は独立して水素又はR'であり、rは0～150の整数であり、sは2～150の整数である。]及び/又は

前記テトラアリールホウ酸塩が、一般式(III)により表されるものから選択される、

$AH [BR^1 R^2 R^3 R^4]$ (III)

[式中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立して、アリール又は置換アリールであり、Aは、1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン(TBD)、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン(MTBD)、2 - tert - ブチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン(DBU)、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン(DBN)、1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの塩基である。]

請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

(a) 2つの末端ヒドロキシシリル部分を含むようにヒドロキシル末端封鎖されている、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも3つのヒドロシリル部分を含む、少なくとも1つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(c) 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン(TBD)、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン(MTBD)、2 - tert - ブチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン(DBU)、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0] - 5 - ノネン(DBN)、1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの塩基の少なくとも1つのテトラアリールホウ酸塩を含む、光により活性化可能な少なくとも1つの成分と、を含む、硬化性組成物。

【請求項4】

(a) 請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物を準備する工程と、

(b) 少なくとも1つの主表面を有する少なくとも1つの基材を準備する工程と、

(c) 前記基材の少なくとも1つの前記主表面の少なくとも一部分に前記硬化性組成物を適用する工程と、

(d) 少なくとも一部の前記硬化性組成物を放射線に曝露することにより、前記硬化性組成物を誘導して硬化させて、コーティングを形成する工程と、を含む、コーティング方

10

20

30

40

50

法。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの主表面を有する少なくとも 1 つの基材を含む物品であって、
前記基材が少なくとも 1 つの前記主表面の少なくとも一部分上に請求項 4 に記載のコーティング方法により調製されたコーティングを支持する、物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2011 年 12 月 29 日に出願された、米国仮出願第 61 / 581 , 257 号の優先権を主張し、その内容を本明細書に参照することにより組み込む。 10

【0002】

(分野)

本発明は、反応性シラン官能基を含む硬化性コーティング組成物に関し、他の態様では組成物をコーティングするためのプロセス及びそれにより調製される物品に関する。

【0003】

(背景)

湿気硬化性ポリシロキサン組成物は、水分の存在下で硬化し、剥離コーティング、及び多くの産業で有用である表面処理などの、架橋された物質を形成する。例えば、ポリシロキサン又はフッ素化ポリシロキサンは、多くの場合、感圧性接着剤との使用に好適な湿気硬化性剥離コーティングをもたらすために選択される。硬化させるための水分は典型的には空気から又は組成物が適用された基材から得られるが、組成物に添加することもできる (例えば、厚みのある硬化又は限定的な硬化を可能にするために)。 20

【0004】

湿気硬化性ポリシロキサン組成物は通常、水分の存在下で反応して硬化した (すなわち、架橋された) 物質を形成できる基 (例えば、アルコキシシリル又はアシルオキシシリル部分) を有するシロキサンポリマーを含む。アルコキシシリル又はアシルオキシシリル官能基を含む湿気硬化性組成物は、典型的には、2 つの反応において硬化する。第一の反応では、アルコキシシリル又はアシルオキシシリル基は、水分及び触媒の存在下で加水分解して、ヒドロキシシリル基を有するシラノール化合物を形成する。第二の反応では、ヒドロキシシリル基は、触媒の存在下で他のヒドロキシシリル基、アルコキシシリル基又はアシルオキシシリル基と縮合して、 $-Si-O-Si-$ 結合を形成する。これらの 2 つの反応は、シラノール化合物の生成と本質的に同時に生じる。これらの反応によく使用される触媒としては、ブレンステッド酸及びルイス酸が挙げられる。単一の物質が両方の反応を触媒作用する場合もある。 30

【0005】

好ましくは、加水分解及び縮合反応は、湿気硬化性組成物が例えば、基材に対して適用された後、素早く進行する。しかしながら、その一方で、反応は例えば、加工中又は保存中といったように、硬化させるべき時点よりも早期に生じてはならない。

【0006】

これらの特性間の良好な均衡は、多くの場合、得るのが困難であり、迅速な反応性と保存安定性は互いに対立する特性である。例えば、テトラアルキルチタン酸塩エステルなどの高活性触媒は、湿気硬化反応を促進させるが、同時に、供給槽、コーティング設備並びに他の加工及び操作装置においてゲル化を生じさせてしまうリスクなく物質を加工するのを困難にする恐れがある。水分量の制御は非常に重要であり、水分が極端に少なすぎると硬化速度が遅くなったり又は硬化が不完全になったりする恐れがあり、極端に多量な水分は硬化させるべき時点よりも早期の硬化を引き起こす恐れがある。 40

【0007】

加工及び保存を難しくせずに、許容可能な硬化速度を有する湿気硬化性組成物を提供するために様々な手法が用いられてきた。例えば、二つの部分が使用の直前に混合される二 50

部系（一方の部はシロキサン官能性ポリマーを含み、他方の部は触媒を含む）が開発されてきた。この手法は小規模用途に有用であるものの、大規模製造への効率性に劣っており、二部を混合しなければならないことにより引き起こされる遅延は望ましくないものであった。更に、コーティング操作は、組成物がポット内で硬化する前に迅速に完了させなければならないが、表面積の大きい基材又は大容量の組成物で作業を行う場合にこれは困難であった。

【0008】

湿気硬化反応を開始させる酸化合物を遊離させるのに十分に加熱されるまでは不活性であるアンモニウム塩触媒が開発されている。酸の遊離はまたアミンを生じるが、これは蒸発により除去されなければならない。更に、触媒を活性化するために使用される熱は、組成物が適用された感熱性基材を損傷させる恐れがある。

10

【0009】

他の物質（例えば、スルホニウム塩及びヨードニウム塩などのオニウム塩）は、照射（例えば、紫外線による照射）時に *in situ* で酸種を生成させるのに使用されてきた。このような物質は、熱活性化を必要としないことから、感熱性基材を損傷させずに（及び除去を必要とされる望ましくない種を生成せずに）使用できるようになるが、これらの物質は比較的高価であり、水分制御を必要とし、一部の基材上では硬化阻害を呈した。

【0010】

ジラウリン酸ジブチルスズなどの従来のスズ触媒は、早期にゲル化させずに加工及びコーティングできる安定な硬化性ポリシロキサン組成物をもたらすことができる。典型的な湿気硬化系に加えて、スズ触媒を用いることにより、ヒドロシリル基及びヒドロキシシリル基の形態で二重反応性シラン官能基を含む硬化性組成物（脱水硬化系）を硬化させることができることが発見されている。これらの組成物は、感圧性接着剤及び成型型剥離用途に広く使用されてきたが、場合により、貯蔵寿命が比較的短いという欠点があった。更に、スズ触媒の使用は、一般に触媒として採用される有機スズ化合物が現在毒物学的に好ましくないと考えられるため、特に問題となっている。

20

【0011】

これまで、硬化の促進は、様々なシリコーン組成物中で（室温加硫シリコーン組成物、及び脱水素縮合硬化シリコーン組成物など）、スズ触媒（一部の場合では、アミン化合物のみ）と組み合わせ、ジオルガノスルホキシド、イミダゾール、及びアミン（アミジン及び置換グアニジンなど）などの化合物を使用することによりなされてきた。アミジンなどのアミン化合物はまた、湿気硬化性シリル官能性有機ポリマーを硬化させるためのスズ触媒不在下での使用も提案されてきたが、強力な塩基性アミン（水溶液中で少なくとも13.4のpHを呈するもの）についてのみアルコキシシリル官能性有機ポリマーの実用的硬化性及び基材に対する許容可能な接着を達成した。

30

【0012】

（要約）

それゆえに、本発明者らは、（例えば、早期ゲル化に起因する）加工及び保存時の有意な難点を持たない、許容可能な硬化速度をもたらすことができる硬化性ポリシロキサン組成物が尚も必要とされていると認識している。好ましくは、これらの組成物は効率的に加工可能であり（例えば、硬化に先立って二部系を混合する必要がない）、除去を必要とする種を生じない触媒を採用し、並びに／あるいは熱活性化を必要としない（比較的低温での及び／又は感熱性基材を使用しての、硬化が可能になる）。これらの組成物は好ましくは、比較的無毒性である触媒を採用し、溶液中で比較的安定であるが乾燥時には比較的迅速に硬化し、比較的低濃度で有効であり、並びに／又は比較的低（若しくは無）水分条件下で有効である組成物をもたらす。理想的には、これらの組成物は、オンデマンドに硬化することができ（例えば、*in situ* で触媒を生成させることにより）、溶媒を有意に添加せずともコーティング可能である（例えば、100パーセント固体形態で）。

40

【0013】

簡潔には、一態様では、本発明は、二重反応性シラン官能基を含む硬化性ポリシロキサ

50

ン組成物を提供する。この組成物は、

(a) 少なくとも2つのヒドロキシシリル部分を含む反応性シラン官能基(すなわち、直接ケイ素原子に結合したヒドロキシ基を含む一価官能基)を含む、少なくとも1つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも2つのヒドロシリル部分を含む反応性シラン官能基(すなわち、ケイ素原子に直接結合した水素原子を含む一価の部分)を含む、少なくとも1つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン、又はこれらの組み合わせ;並びに

(c) アミジン、グアニジン、ホスファゼン、プロアザホスファートラン、及びこれらの組み合わせから選択された少なくとも1つの塩基の、テトラアリアルホウ酸、トリアリアル有機ホウ酸、ジアリアルジ有機ホウ酸、及びアリアルトリ有機ホウ酸塩(及びこれらの組み合わせ)から選択される少なくとも1つの有機ホウ酸塩を含む、光により活性化可能な少なくとも1つの組成物と、

を含み、成分(a)及び(b)のうちの少なくとも一方は少なくとも3つの平均反応性シラン官能基を有する(すなわち、成分(a)が(平均で)少なくとも3つのヒドロキシシリル部分を有する、成分(b)が(平均で)少なくとも3つのヒドロシリル部分を有する、又はその両方である)。

【0014】

成分(a)及び(b)は、好ましくは、上記指定の反応性シラン官能基をそれぞれ有する、少なくとも1つのポリオルガノシロキサン(より好ましくは、少なくとも1つのポリアルキルシロキサン(すなわち、少なくとも1つのポリジアルキルシロキサン、ポリアルキル(ヒドロ)シロキサン、又はこれらの組み合わせ);最も好ましくは、少なくとも1つのポリメチルシロキサン(すなわち、少なくとも1つのポリジメチルシロキサン、ポリメチル(ヒドロ)シロキサン、又はこれらの組み合わせ))を有する。好ましくは、成分(a)は、(平均で)2つの末端ヒドロキシシリル部分を含むように、ヒドロキシル末端封鎖される。

【0015】

光により活性化可能な組成物の放射線への曝露に応じ、硬化性ポリシロキサン組成物のポリシロキサン成分の硬化を触媒する塩基が*in situ*で生成される。光により活性化可能な組成物は、好ましくは、塩基のテトラアリアルホウ酸、トリアリアル有機ホウ酸、及びジアリアルジ有機ホウ酸塩、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの有機ボロン酸塩(より好ましくは、塩基のテトラアリアルホウ酸及びトリアリアル有機ホウ酸塩、並びにこれらの組み合わせから選択される;最も好ましくは、塩基のテトラアリアルホウ酸塩、並びにこれらの組み合わせから選択される)を含む。光により活性化可能な組成物を放射線に曝露すると生じる塩基は、好ましくは少なくとも1つのアミジン又はグアニジン(最も好ましくは1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU))を含む。

【0016】

4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)(これは無効である)などの標準的なアミン塩基とは違って、上記塩基は、ヒドロシリル及びヒドロキシシリル部分の形態で反応性シラン官能基を含むポリシロキサン組成物の硬化(明らかに脱水素縮合による)を有効に触媒することができることが発見された。光により活性化可能な組成物が、*in situ*で塩基を生じるために有効に使用できることが更に発見された。この*in situ*での生成は、保存安定性及び/又は貯蔵寿命の強化を呈することができ、並びに、完全に溶媒を含まない(すなわち、100%固体)又は実質的に溶媒を含まない(比較的少量の溶媒のみを使用する)形態でコーティングできるオンデマンド型硬化性ポリシロキサン組成物をもたらすことが分かった。

【0017】

光活性化すると、これらの硬化性ポリシロキサン組成物は、周囲と同じ程度の低さの温度(例えば、約23)であっても、熱による活性化を必要とせずに、比較的急速な硬化をもたらすことができ(例えば、照射すると、硬化が数分以下程度の短い時間内で生じ得

10

20

30

40

50

る)、並びに、光により活性化可能な組成物は、比較的少量でも(例えば、成分(a)、(b)及び(c)の合計重量に基づいて約0.5重量パーセント以下程度の濃度でも)有効であり得る。それゆえに、これらの光により活性化可能な組成物を含む硬化性ポリシロキサン組成物は、加熱せずとも、産業的設定での高速コーティング及び硬化操作における使用に好適なものであり得る。このような効率的硬化性にもかかわらず、これらの硬化性ポリシロキサン組成物は、使用直前に二部系を混合する必要なく、100%固体形態で、又は、任意選択で様々な溶媒(例えば、ヘプタン、メチルエチルケトン又はこれらの組み合わせ)中で、比較的良好的な保存安定性(例えば、閉じた容器内に数週間にわたって)及び/又は比較的長い貯蔵寿命(例えば、遮光下で約数日間)を呈することができる。

【0018】

先行技術の組成物とは驚くほど異なり、*in situ*で生じる塩基は、他の縮合触媒が実質的に不在でも及び/又は水分が実質的に不在でも本発明の硬化性ポリシロキサン組成物中で有効であり得る。これらの塩基は、従来のスズ触媒の代用物として使用して、従来のスズで硬化したポリシロキサン組成物(例えば、Dow Corning Corporation (Midland, MI)から入手可能なSyl-Off(商標)292コーティング組成物などの剥離コーティング組成物)のポリシロキサン成分の性質を変化させずとも、有機金属触媒を含まない硬化性ポリシロキサン組成物をもたらすことができる。従来のスズ触媒とは違って、これらの塩基の少なくとも一部(例えば、DBU)及びこれらの光により活性化可能な前駆体は、比較的無毒で、非持続性で、したがって、比較的環境に調和した、すなわち「環境保護型」ポリシロキサン組成物の調製における使用に好適である。

【0019】

本発明の硬化性ポリシロキサン組成物は、硬化して、様々な異なる用途の要件に合うように(例えば、出発成分(a)及び/又は(b)の反応性シランの官能基の性質、相対量及び/又は程度を変更することにより)調整できる特性を有する架橋された網目構造をもたらすことができる。それゆえに、この硬化性ポリシロキサン組成物は、数多くのコーティング用途での使用のために様々な表面特性を有するコーティングをもたらすように、使用することができる(例えば、感圧接着剤のための剥離コーティング、保護コーティング、撥水及び/若しくは撥油コーティング又は表面処理並びにこれらに類するもの)。本発明の硬化性ポリシロキサン組成物は、塩基触媒及びこれらの光により活性化可能な前駆体が除去を必要とする種を生じないものと思われるので、並びに、一部の実施形態では、光分解生成物(すなわち、光分解によるその他の副産物)は、除去する必要のある分子種を構成せず又は生成せず、これにより、(エレクトロニクスの分野で特に問題になり得る従来のスズ触媒の金属混入とは違って)硬化した物質中に触媒混入を本質的に残さないの、表面特性の注意深い及び/又は特注の制御を必要とする比較的繊細な用途(例えば、剥離コーティング用途)において特に有用であることができる。

【0020】

以上の点で、本発明の硬化性ポリシロキサン組成物の少なくとも一部の実施形態は、有意な加工困難性及び保存困難性を生じずに許容可能な(更には非常に優れた)硬化速度をもたらすことができる、(例えば、硬化前の二部系を混合並びに混入物除去及び/又は熱活性化する必要がない)溶媒を含まないオンデマンド型硬化性組成物に対する上記の現行の必要を満たす。硬化性ポリシロキサン組成物の少なくとも一部の実施形態はまた、比較的無毒である一方で、比較的低濃度及び/又は比較的低(又は無)水分条件下でも有効である、塩基触媒及びこれに想到する光により活性化可能な触媒前駆体を採用する。

【0021】

別の態様では、本発明はまた、

(a) 本発明の上記硬化性ポリシロキサン組成物を準備する工程と、

(b) 少なくとも1つの主表面を有する少なくとも1つの基材を準備する工程と、

(c) 基材の少なくとも1つの主表面の少なくとも一部分に硬化性ポリシロキサン組成物を適用する工程と、

10

20

30

40

50

(d) 少なくとも一部の硬化性ポリシロキサン組成物を放射線に曝露することにより、硬化性ポリシロキサン組成物の硬化を誘導して硬化させ、コーティングを形成する工程と、を含む、コーティング方法を提供する。

【0022】

更に別の態様では、本発明は、少なくとも1つの主表面を有する少なくとも1つの基材を含む物品であって、基材が少なくとも1つの主表面の少なくとも一部分上に上記コーティングプロセスにより調製されたコーティングを支持する、物品を提供する。

【0023】

(詳細な説明)

以下の「詳細な説明」では、種々の組み合わせの数値範囲(例えば、特定の部分における炭素原子の数、又は特定の成分の量など)が記載され、各組内では、範囲の任意の下限を範囲の任意の上限と対にすることができる。同様に、このような数値範囲は、範囲内に含まれる全ての数を含むことを意味する(例えば1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。

【0024】

本明細書で使用する時、用語「及び/又は」は、1つ若しくは全ての列挙した要素、又は2つ以上の列挙した要素のいずれかの組み合わせを意味する。

【0025】

用語「好ましい」及び「好ましくは」は、特定の状況下で、特定の利点をもたらす得る本発明の実施形態を指す。しかしながら、同一又は異なる条件下において、他の実施形態が好ましい場合もある。更には、1つ以上の好ましい実施形態の詳細説明は、他の実施形態が有用ではないことを意味するものではなく、本発明の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

【0026】

「含む(comprises)」という用語及びその変化形は、それらの用語が説明及び請求項に出現する箇所において、限定的な意味を有するものではない。

【0027】

本明細書で使用するところの「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」は、互換可能に使用される。

【0028】

上記「要約」の節は、全ての実施形態又は本発明の全ての実施を説明しようとするものではない。以下の「詳細な説明」が実施形態をより具体的に例示する。「詳細な説明」にわたり、複数の実施例の一覧を通してガイダンスが提供されており、それら実施例は様々な組み合わせで用いられ得る。いずれの場合にも、記載した一覧は、代表的な群としてのみ役立つものであり、排他的な一覧として解釈されるべきではない。

【0029】

定義

本特許出願で使用されるとき、

「連結型ヘテロ原子(catenated heteroatom)」とは、(例えば、炭素-ヘテロ原子-炭素鎖又は炭素-ヘテロ原子-ヘテロ原子-炭素鎖を形成するために)炭素鎖中で1個以上の炭素原子と置換される炭素以外の原子(例えば、酸素、窒素、又は硫黄)を意味する。

「硬化」とは、(例えば、触媒を通した)架橋ポリマーネットワークへの変換を意味する。

「シアノ」は、式-CNの一価の基を意味する；

「フルオロ-」(例えば、「フルオロアルキレン」若しくは「フルオロアルキル」、又は「フルオロカーボン」の場合のような基若しくは部分に関して)又は「フッ素化された」とは、炭素に結合した水素原子が少なくとも1つはあるように、部分フッ素化されていることを意味し、

「フルオロケミカル」とはフッ素化又はペルフルオロ化を意味し、

10

20

30

40

50

「ヘテロ有機」とは、少なくとも1個のヘテロ原子（好ましくは、少なくとも1個のカテナイトヘテロ原子）を含有する有機基又は部分（例えば、アルキル又はアルキレン基）を意味する。

「ヒドロシリル」は、水素原子に直接結合したケイ素原子を含む一価部分又は基を指す（例えば、ヒドロシリル部分は、式 $-Si(R)_3 - p(H)_p$ を有することができ、式中、 p は1、2又は3の整数であり、 R は加水分解性又は非加水分解性基である（好ましくはアルキル又はアリールなどの非加水分解性である））。

「ヒドロキシシリル」は、ヒドロキシシル基に直接結合したケイ素原子を含む一価部分又は基を指す（例えば、ヒドロキシシリル部分は、式 $-Si(R)_3 - p(OH)_p$ を有することができ、式中、 p は1、2又は3の整数であり、 R は加水分解性又は非加水分解性基である（好ましくはアルキル又はアリールなどの非加水分解性である））。

10

「メルカプト」は、式 SH の一価の基又は部分を意味し、

「オリゴマー」とは、少なくとも2個の繰り返し単位を含み、かつ分子鎖同士で絡まるような分子量未満の分子量を有する分子を意味し、このような分子は、ポリマーとは異なり、1個の繰り返し単位を除去又は付加しただけでも特性が著しく変化する。

「オキシ」とは、式 $-O-$ の二価の基又は部分を意味する。

「ペルフルオロ」（例えば、「ペルフルオロアルキレン」又は「ペルフルオロアルキル」又は「ペルフルオロカーボン」の場合のような、基又は部分に関して）若しくは「ペルフルオロ化」とは、完全にフッ素化されたことを意味し、その結果、特に指示がない限り、フッ素と置換できる炭素に結合した水素原子がないことを意味する；

20

「チオ」とは、式 $-S-$ の二価の基を意味する。

【0030】

成分(a)

本発明の硬化性ポリシロキサン組成物の成分(a)として使用するのに好適なポリシロキサンとしては、少なくとも2つのヒドロキシシリル部分を含む反応性シラン官能基（すなわち、ケイ素原子に直接結合したヒドロキシシル基を含む一価の官能基）を含む、ポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン、及びこれらの組み合わせ（好ましくは、ポリオルガノシロキサン；より好ましくは、ポリジアルキルシロキサン）。これらのポリシロキサンは、オリゴマー、ポリマー又はこれらの組み合わせであることができる。好ましくは、これらのポリシロキサンはポリマーであり、直鎖、分枝鎖又は環状であり得る。有用なポリマーとしては、ランダム、交互、ブロック又はグラフト構造又はこれらの組み合わせを有するものが挙げられる。

30

【0031】

ポリシロキサンの成分(a)の分子量及び反応性シラン官能基（ヒドロキシシリル部分の数及び性質など）は、例えば、成分(b)の反応性シラン官能基の分子量並びに硬化性及び/又は硬化した組成物に所望される特性に依存して、非常に様々であり得る。しかしながら、成分(a)及び(b)のうちの少なくとも一方は、架橋された網目構造の形成を可能にするために、少なくとも3つの平均反応性シラン官能基を有する（すなわち、成分(a)が（平均で）少なくとも3つのヒドロキシシリル部分を有するか、成分(b)が（平均で）少なくとも3つのヒドロシリル部分を有するか、又はその両方である）。

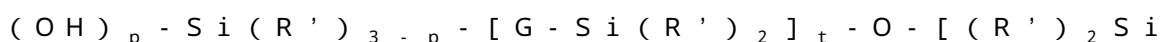
40

【0032】

好ましくは、成分(a)に使用するポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン、及びこれらの組み合わせは、2つの末端ヒドロキシシリル部分（平均）を含むようヒドロキシシル末端封鎖される。これらのポリシロキサンは、好ましくは約150～約1,000,000（より好ましくは約1,000～約1,000,000）の重量平均分子量を有する。

【0033】

有用なポリシロキサンの好ましい部類としては、以下の一般式によって表すことができるものが挙げられる。



50

$$O]_q [Si(R')_2 - G]_t - Si(R')_3 - p - (OH)_p \quad (I)$$

式中、各 p は独立して 1、2 又は 3 (好ましくは 1) の整数であり、各 G は独立して二価結合基であり、各 R' は独立して、アルキル、アルケニル、フルオロアルキル、アリー
 ル、フルオロアリール、シクロアルキル、フルオロシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘ
 テロフルオロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロフルオロアリール、ヘテロシクロアルキ
 ル、ヘテロフルオロシクロアルキル及びこれらの組み合わせから選択され、 q は 0 ~ 約 1
 5、000 (好ましくは約 20 ~ 約 15、000) の整数であり、各 t は独立して 0 又は
 1 (好ましくは 0) の整数である。好ましくは、各 R' は独立して、アルキル (好ましく
 は 1 ~ 約 8 個の炭素原子を有する)、フルオロアルキル (好ましくは 3 ~ 約 8 個の炭素原
 子を有し、より好ましくは $R_f C_2 H_4 -$ (式中、 R_f は、1 ~ 約 6 個の炭素原子 (好ま
 しくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子) を有するフッ素化又は過フッ素化アルキル基である))、
 アリール及びこれらの組み合わせ (アルキルが最も好ましい) から選択される。より好ま
 しくは、各 R' は独立して、メチル、 $C_4 F_9 C_2 H_4 -$ 、 $C_6 F_{13} C_2 H_4 -$ 、 $CF_3 C_2 H_4 -$ 、 $C_6 H_5 C_2 H_4 -$ 、フェニル及びこれらの組み合わせ (更により好まし
 くはメチル、 $CF_3 C_2 H_4 -$ 、フェニル、 $C_4 F_9 C_2 H_4 -$ 及びこれらの組み合わせ
 、最も好ましくはメチル) から選択される。各二価結合基 G は、好ましくは独立して、オ
 キシ、アルキレン、アリーレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアリーレン、シクロアルキレ
 ン、ヘテロシクロアルキレン及びこれらの組み合わせから選択される (より好ましくは、
 オキシ、アルキレン、アリーレン及びこれらの組み合わせから選択される)。(G 及び /
 又は R' 中の) ヘテロ原子としては、酸素、イオウ、窒素、リン及びこれらの組み合わせ
 (好ましくは酸素、イオウ及びこれらの組み合わせ、より好ましくは酸素) を挙げること
 ができる。 G は、少なくとも 2 個の炭素原子によりケイ素から分離されるのであれば、フ
 ッ素を含有することができる。

【0034】

好ましいポリシロキサンとしては、ヒドロキシル末端封鎖されたポリジメチルシロキサ
 ンホモポリマー、並びに、ジメチルシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位、(ア
 ルキル) (メチル) シロキサン単位及び (アルキル) (フェニル) シロキサン単位 (ここ
 で、各アルキル基は独立して、2 ~ 約 8 個の炭素原子を有するアルキル基 (例えば、ヘキ
 シル) から選択される)、ジ (フルオロアルキル) シロキサン単位、(フルオロアルキル)
 (メチル) シロキサン単位及び (フルオロアルキル) (フェニル) シロキサン単位 (こ
 こで、各フルオロアルキル基は独立して、3 ~ 約 8 個の炭素原子を有するフルオロアルキ
 ル基 (例えば、トリフルオロプロピル又はノナフルオロヘキシル) から選択される)、ジ
 フェニルシロキサン単位、及びこれらの組み合わせから選択される最大で約 40 又は 50
 モルパーセントの他の単位と、を含むヒドロキシル末端封鎖されたコポリマーが挙げられ
 る。

【0035】

成分 (a) として有用なポリシロキサンは、本発明の硬化性組成物中で単独で又は様々
 なポリシロキサンの混合物の形態で 사용할ことができる。場合により、混合物が好まし
 いものであり得る。成分 (a) として使用するのに好ましい組成物は、(1) 約 300、
 000 ~ 約 1、000、000 の範囲 (より好ましくは、約 400、000 ~ 約 900、
 000、最も好ましくは、約 500、000 ~ 約 700、000) の重量平均分子量を有
 する、少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン、又
 はこれらの組み合わせ (好ましくは、少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン)、及び
 (2) 約 150 ~ 約 150、000 (より好ましくは、約 10、000 ~ 約 120、000、
 最も好ましくは、約 10、000 ~ 約 15、000) の範囲の重量平均分子量を有す
 る少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン、又はこ
 れらの組み合わせ (好ましくは、少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン) の混合物を
 含む。成分 (1) と成分 (2) の相対量及びこれらの分子量は、利用される接着剤 (又は
 他の材料) の性質及び所望される剥離レベルに従って、剥離用途に関し選択することがで
 きる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

例えば、成形型剥離用途については、前者のポリシロキサンと後者のポリシロキサンの重量比は、約 3 : 1 ~ 約 19 : 1 (好ましくは約 4 : 1 ~ 約 9 : 1、より好ましくは約 6 : 1) の範囲であり得る。感圧接着剤 (PSA) 剥離用途については、前者のポリシロキサンと後者のポリシロキサンの重量比は、例えば、約 2 : 1 ~ 約 1 : 10 (好ましくは約 1 : 1 ~ 約 1 : 6、より好ましくは約 1 : 2 ~ 約 1 : 4) の範囲であり得る。

【 0 0 3 7 】

成分 (a) として使用するのに好適なポリシロキサンは、既知の合成方法により調製することができ、多くは市販されている。例えば、Syl-off (商標) 292 コーティング組成物 (Dow Corning Corporation (Midland, MI) から入手可能) のヒドロキシシリル官能性成分は好ましいポリシロキサンであり、様々な分子量の他の有用なポリシロキサンは、Gelest, Inc. (Morrisville, PA) から入手することができる (例えば、「シリコン化合物: シラン類とシリコン類第二版 (Silicon Compounds: Silanes and Silicones, Second Edition)」(B. Arkles and G. Larson ed., Gelest, Inc. (2008)) を参照されたい)。

【 0 0 3 8 】

成分 (b)

本発明の硬化性組成物の架橋剤成分 (b) として使用するのに好適なポリシロキサンは、少なくとも 2 つのヒドロシリル部分を含む反応性シラン官能基 (すなわち、ケイ素原子に直接結合した水素原子を含む一価の部分) を含むポリオルガノシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサン、及びこれらの組み合わせ (好ましくは、ポリオルガノシロキサン; より好ましくは、ポリアルキル (ヒドロ) シロキサン) を含有する。これらのポリシロキサンは、小分子、オリゴマー、ポリマー又はこれらの組み合わせであり得る。好ましくはこれらのポリシロキサンはポリマーである。これらのポリシロキサンは、直鎖、分枝鎖又は環状であることができる。有用なポリマーとしては、ランダム、交互、ブロック又はグラフト構造又はこれらの組み合わせを有するものが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

成分 (b) の分子量及び反応性シラン官能基 (ヒドロシリル部分の数及び性質など) は、例えば、成分 (a) の反応性シラン官能基の分子量並びに硬化性及び / 又は硬化した組成物に所望される特性に応じ、非常に様々であり得る。好ましくは、成分 (b) は、(成分 (a) がヒドロキシル末端封鎖される場合に、架橋された網目構造を形成できるように) 少なくとも 3 つの平均反応性シラン官能基を有する。これらのポリシロキサンは、好ましくは約 100 ~ 約 100,000 の重量平均分子量を有する。

【 0 0 4 0 】

ポリシロキサンの好ましい部類としては、以下の一般式によって表すことができるものが挙げられる。



式中、R' は式 (I) について上記で定義した通りであり、各 R'' は独立して水素 (ヒドロ) 又は R' であり、r は 0 ~ 約 150 (好ましくは 0 ~ 約 100、より好ましくは 0 ~ 約 20) の整数であり、s は 2 ~ 約 150 (好ましくは約 5 ~ 約 100、より好ましくは約 20 ~ 約 80) の整数である。最も好ましくは R'' 及び R' はどちらもメチルであり、r は 0 であり、並びに / 又は、s は約 40 である。

【 0 0 4 1 】

好ましい水素化官能性ポリシロキサンとしては、ポリメチル (ヒドロ) シロキサンホモポリマーを含むもの、並びに、ジメチルシロキサン単位と、メチル (ヒドロ) シロキサン単位、(アルキル) (メチル) シロキサン単位及び (アルキル) (フェニル) シロキサン単位 (ここで、各アルキル基は独立して、2 ~ 約 8 個の炭素原子を有するアルキル基 (例えば、ヘキシル) から選択される)、ジ (フルオロアルキル) シロキサン単位、(フルオ

10

20

30

40

50

ロアルキル) (メチル) シロキサン単位及び(フルオロアルキル) (フェニル) シロキサン単位(ここで、各フルオロアルキル基は独立して、3 ~ 約8個の炭素原子を有するフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロプロピル又はノナフルオロヘキシル)から選択される)、ジフェニルシロキサン単位、及びこれらの組み合わせから選択される最大で約40又は50モルパーセントの他の単位と、を含むコポリマーを含むものが挙げられる。ホモポリマーが多くの場合好ましいが、一部の用途についてはコポリマーが好ましいものであり得る。

【0042】

成分(b)として有用なポリシロキサンは、本発明の硬化性組成物中で単独で又は様々なポリシロキサンの混合物の形態で 사용할 ことができる。このようなポリシロキサンは既知の合成方法により調製することができ、多くは市販されている。例えば、Syl - Off (商標) Q2 - 7560 架橋剤、Syl - Off (商標) 7678 架橋剤、並びに、Syl - Off (商標) 292 及び Syl - Off (商標) 294 コーティング組成物のヒドロシリル官能性成分(例えば、Syl - Off (商標) 7048 架橋剤)(すべて Dow Corning Corporation (Midland, MI) から入手可能)は好ましいポリシロキサンであり、様々な分子量の他の有用なポリシロキサンは、Gelest, Inc. (Morrisville, PA) から入手することができる(例えば、「シリコン化合物: シラン類とシリコン類第二版 (Silicon Compounds: Silanes and Silicones, Second Edition)」(B. Arkles and G. Larson ed., Gelest, Inc. (2008)) を参照されたい)。

【0043】

成分(c)

本発明の硬化性組成物の成分(c)としての使用に好適な、光により活性化可能な組成物としては、放射線(好ましくは、紫外線、可視放射線又はこれらの組み合わせ)に曝露すると、アミジン、グアニジン(ビグアニドなどの置換グアニジンを含む)、ホスファゼン、プロアザホスファトラン(Verkade 塩基としても既知)及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの塩基を生じる有機ホウ酸塩組成物(既知の又は今後開発される化合物又は混合物)が挙げられる。光により活性化可能な、好ましい組成物としては、放射線への曝露に応じてアミジン、グアニジン、及びこれらの組み合わせ(より好ましくは、環状アミジン、環状グアニジン、及びこれらの組み合わせ; 最も好ましくは、環状グアニジン及びこれらの組み合わせ)から選択される少なくとも1つの塩基を生じる有機ホウ酸塩組成物が挙げられる。

【0044】

列挙されている構造部類の塩基は、上記のように成分(a)と(b)の間の反応を有効に触媒することができることが発見されている。これらの塩基(及びこれらの光により活性化可能な前駆体)は、硬化性組成物中で単独で(個別に)又は混合物(異なる構造部類を含む)の形態で 사용할 ことができる。

【0045】

光により活性化可能な有用な組成物としては、アミジン、グアニジン、ホスファゼン、プロアザホスファトラン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの塩基の、テトラアリアルホウ酸、トリアリアル有機ホウ酸、ジアリアルジ有機ホウ酸、及びアリアルトリ有機ホウ酸塩(及びこれらの組み合わせ)から選択される少なくとも1つの有機ホウ酸塩を含む組成物が挙げられる。このような塩としては、少なくとも1つの有機ホウ酸アニオン($[BR'R_3]^-$)を含む塩が挙げられ、式中、 R' はアリアル(例えば、フェニル又はナフチル)又は置換アリアル(場合により、1つ以上のヘテロ原子、例えば、窒素、イオウ、酸素、ハロゲン、及び同様物などを含有し得る; 例えば、クロロ、プロモ、フルオロ、トリフルオロメチル、エチル、チオ、及び同様物などの1つ以上の置換基を含有する基); 及び各Rは、独立して、炭素原子からホウ素に結合している有機基又はヘテロ有機基である)、及び少なくとも1つのプロトン化した塩基カチオン(AH^+ 、式中、Aは、プロトン化され得る少なくとも1つの窒素又はリン原子を含む塩基を表す)を

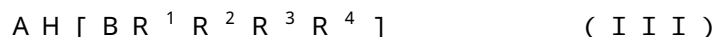
含む塩が挙げられる。好ましくは、各 R は独立して、アルキル、アリール、アルカリル、アリル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、シアノ、シクロアルキル、及びこれらの組み合わせ（基は、場合により、例えば、窒素、イオウ、酸素、ハロゲン及び同様物などの 1 つ以上のヘテロ原子を含有し得る）から選択される。R' 及び R 基は、最大で約 20 個の炭素原子（好ましくは、最大で約 12 個の炭素原子；より好ましくは、最大で約 8 個の炭素原子）を有し得る。好ましい R 基としては、アリール、アルキル、シクロアルキル、これらの組み合わせ（アラルキル及びアルカリルなど）、並びにこれらのうちヘテロ原子を含有しているもの（より好ましくは、アリール、アルキル、これらの組み合わせ（アラルキル及びアルカリルなど）、並びにこれらのうちヘテロ原子を含有しているもの）。

【0046】

光により活性化可能な、好ましい組成物は、好ましくは、塩基のテトラアリールホウ酸、トリアリール有機ホウ酸、及びジアリールジ有機ホウ酸塩、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの有機ボロン酸塩（より好ましくは、塩基のテトラアリールホウ酸及びトリアリール有機ホウ酸塩、並びにこれらの組み合わせから選択される；最も好ましくは、塩基のテトラアリールホウ酸塩、並びにこれらの組み合わせから選択される）を含む。

【0047】

有用な有機ホウ酸塩類としては、一般式



により表されるものが挙げられる（式中、R¹ はアリール又は置換アリール（例えば、クロロ、ブロモ、フルオロ、トリフルオロメチル、エチル、チオ、及びこれに類するものなどの 1 つ以上の置換基を含有する）；R²、R³、及び R⁴ は、それぞれ独立して、アルキル基（例えば、1 ~ 約 18 個の炭素原子を有し；好ましくは、1 ~ 約 12 個の炭素原子；より好ましくは、1 ~ 約 6 個の炭素原子；最も好ましくは、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、及びこれらの組み合わせを有する）、置換アルキル基（例えば、クロロ、ブロモ、フルオロ、トリフルオロメチル、チオ、及び同様物などの 1 つ以上の置換基を含有する）、アリール基（例えば、6 ~ 約 14 個の炭素原子；好ましくは、6 ~ 約 10 個の炭素原子；より好ましくは、6 ~ 約 9 個の炭素原子を有する）、置換アリール基（例えば、クロロ、ブロモ、フルオロ、トリフルオロメチル、エチル、チオ、及び同様物などの 1 つ以上の置換基を含有する）、及びこれらの組み合わせから選択される有機基又はヘテロ有機基であり；並びに A は、アミジン、グアニジン、ホスファゼン、プロアザホスファトラン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの塩基である）。好ましくは、R²、R³、及び R⁴ は、それぞれ独立して、アリール基、置換アリール基、及びこれらの組み合わせから選択される。好ましいアリール基としては、フェニル、置換フェニル（例えば、2 つのトリフルオロメチル基を含有する）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。有用な塩基としては、以下に記載のアミジン及びグアニジンが好ましいものとして挙げられ、以下に記載の環状アミジン及び環状グアニジンがより好ましいものとして挙げられ、及び以下に記載の環状グアニジンが最も好ましいものとして挙げられる。

【0048】

有用な有機ホウ酸塩の代表例としては、以下に記載の塩基のトリフェニルエチルホウ酸塩、トリフェニルイソプロピルホウ酸塩、トリフェニル(tert-ブチル)ホウ酸塩、ジフェニルジエチルホウ酸塩、ジフェニルビス((メチルチオ)メチル)ホウ酸塩、フェニルトリス(tert-ブチルチオ)メチル)ホウ酸塩、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩、トリフェニル[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ホウ酸塩、テトラフェニルボレート、及びテトラキス(ジフルオロフェニル)ホウ酸塩（及び同様物、並びにこれらの組み合わせ）が挙げられる。好ましい有機ホウ酸塩としては、以下に記載の塩基のテトラフェニルホウ酸塩、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩、トリフェニル[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩、テトラキス(ペンタフルオロフェ

10

20

30

40

50

ニル)ホウ酸塩、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ホウ酸塩、及びテトラキス(ジフルオロフェニル)ホウ酸塩(及びこれらの組み合わせ)(より好ましくは、以下に記載の塩基のテトラフェニルホウ酸及びテトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ホウ酸塩(及びこれらの組み合わせ);最も好ましくは、以下に記載の塩基のテトラフェニルホウ酸塩(及びこれらの組み合わせ))が挙げられる。特に好ましい光により活性化可能な組成物は、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)のテトラフェニルホウ酸塩を含む。

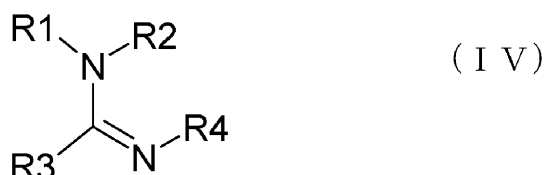
【0049】

光により活性化可能な有用な組成物としては、放射線への曝露に応じて以下の一般式によって表すことができるアミジンを生じるものが挙げられる。

10

【0050】

【化1】



式中、R1、R2、R3及びR4はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基(例えば、好ましくは、炭素原子を通して結合され、カルボキシル又はスルホンなどの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン、ケイ素、又はイオウを含む)及びこれらの組み合わせから選択され、R1、R2、R3及びR4のうちの任意の2つ以上は、一緒に結合して、環構造(好ましくは五員環、六員環又は七員環、より好ましくは六員環又は七員環)を形成することができる。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは1~20個の炭素原子(より好ましくは1~約10個の炭素原子、最も好ましくは1~約6個の炭素原子)を有する。好ましくはR4は水素ではない。

20

【0051】

少なくとも1つの環構造を含むアミジン(すなわち、環式アミジン)を生じることができる光により活性化可能な組成物が、一般に好ましい。2つの環構造を含む環式アミジン(すなわち、二環式アミジン)を生じることができる光により活性化可能な組成物がより好ましい。

30

【0052】

光により活性化可能な有用な組成物の代表例としては、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-n-プロピル-2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-イソプロピル-2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-n-プロピル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-イソプロピル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、DBU(すなわち、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN(すなわち、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせなどのアミジン化合物を生じることができるものが挙げられる。好ましい光により活性化可能な組成物としては、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、DBU(すなわち、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN(すなわち、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)及びこれらの組み合わせなどのアミジン化合物を生じることができるものが挙げられ、DBU、DBN及びこれらの組み合わせを生じることができるものがより好ましく、DBUを生じることができるものが最も好ましい。

40

【0053】

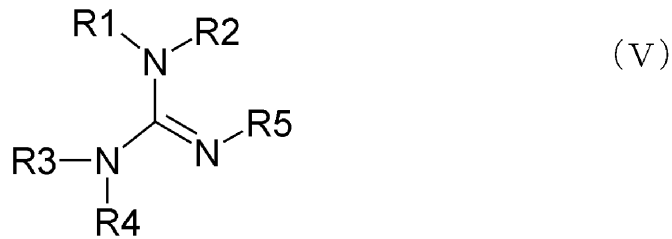
光により活性化可能な有用な組成物としては、放射線への曝露に応じて以下の一般式に

50

よって表すことができるグアニジンを生じるものが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

【 化 2 】



10

式中、R 1、R 2、R 3、R 4、及びR 5はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基（例えば、好ましくは、炭素原子を通して結合され、カルボキシル又はスルホンなどの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン、ケイ素又はイオウを含む）及びこれらの組み合わせから選択され、R 1、R 2、R 3、R 4、及びR 5のうちの任意の2つ以上は、一緒に結合して、環構造（好ましくは五員環、六員環又は七員環、より好ましくは五員環又は六員環、最も好ましくは六員環）を形成することができる。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは1～20個の炭素原子（より好ましくは1～約10個の炭素原子、最も好ましくは1～約6個の炭素原子）を有する。好ましくはR 5は水素ではない。

20

【 0 0 5 5 】

少なくとも1つの環構造を含むグアニジン（すなわち、環式グアニジン）を生じることができる光により活性化可能な組成物が、一般に好ましい。2つの環構造を含む環式グアニジン（すなわち、二環式グアニジン）を生じることができる光により活性化可能な組成物がより好ましい。

【 0 0 5 6 】

光により活性化可能な有用な化合物の代表例としては、1 - メチルグアニジン、1 - n - ブチルグアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 1 - ジエチルグアニジン、1, 1, 2 - トリメチルグアニジン、1, 2, 3 - トリメチルグアニジン、1, 3 - ジフェニルグアニジン、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタメチルグアニジン、2 - エチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 2 - n - プロピルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 2 - イソプロピルグアニジン、2 - n - ブチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、2 - tert - ブチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 2, 3 - トリシクロヘキシルグアニジン、TBD（すなわち、1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン）、MTBD（すなわち、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン）、7 - エチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - n - プロピル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - イソプロピル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - n - ブチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - tert - ブチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - シクロヘキシル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - n - オクチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - 2 - エチルヘキシル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、7 - デシル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デカ - 5 - エン、ビグアニド、1 - メチルビグアニド、1 - n - ブチルビグアニド、1 - (2 - エチルヘキシル)ビグアニド、1 - n - オクタデシルビグアニド、1, 1 - ジメチルビグアニド、1, 1 - ジエチルビグアニド、1 - シクロヘキシルビグアニド、1 - アリルビグアニド、1 - n - ブチル - N2 - エチルビグアニド、1, 1' - エチレンビスグアニド、1 - [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]ビグアニド、1 - [3

30

40

50

- (ジブチルアミノ)プロピル]ビグアニド、N', N'' - ジヘキシル - 3, 12 - ジイミノ - 2, 4, 11, 13 - テトラアザテトラデカンジアミン及びこれらに類するもの並びにこれらの組み合わせなどのグアニジン化合物を生じることができるものが挙げられる。好ましい光により活性化可能な組成物としては、TBD (すなわち、1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン)、MTBD (すなわち、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン)、2 - tert - ブチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン及びこれらの組み合わせなどのグアニジン化合物を生じることができるものが挙げられる。最も好ましい光により活性化可能な組成物としては、TBD、MTBD 及びこれらの組み合わせを生じることができるものが挙げられる。

10

【0057】

所望される場合には、JIS Z 8802 に従って測定したときに 13.4 未満の pH 値を呈するアミジン及びグアニジン (例えば、1, 3 - ジフェニルグアニジン、DBU、DBN 又はこれらの組み合わせ、好ましくは DBU、DBN 又はこれらの組み合わせ) を生じることができる光により活性化可能な組成物を利用することができる。水溶液の pH を判定するための参照方法 JIS Z 8802 は、重量比 10 : 3 のイソプロピルアルコールと水の混合溶媒 100 g に 5 ミリモルの塩基を添加することにより、塩基の水溶液をまず調製することにより、行われる。次に、得られた溶液の pH を 23 にて pH メーター (例えば、Horiba Seisakusho Model F - 22 の pH メーター) を用いて測定する。

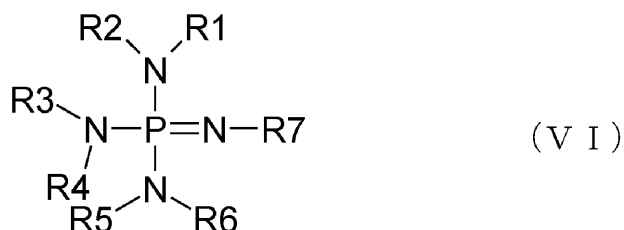
20

【0058】

光により活性化可能な有用な組成物としては、放射線への曝露に応じて以下の一般式により表すことができるホスファゼンを生じるものが更に挙げられる。

【0059】

【化3】



30

式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6 及び R7 はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基 (例えば、好ましくは、炭素原子を通して結合され、カルボキシ基又はスルホ基などの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン、ケイ素又はイオウを含む) 及びこれらの組み合わせから選択され、R1、R2、R3、R4、R5、R6 及び R7 のうちの任意の 2 つ以上は、一緒に結合して、環構造 (好ましくは五員環、六員環又は七員環、より好ましくは五員環又は六員環、最も好ましくは六員環) を形成することができる。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子 (より好ましくは 1 ~ 約 10 個の炭素原子、最も好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子) を有する。好ましくは R7 は水素ではない。

40

【0060】

光により活性化可能な有用な組成物の代表例としては、以下のものなどのホスファゼンを生じることができるものが挙げられる：

【0061】

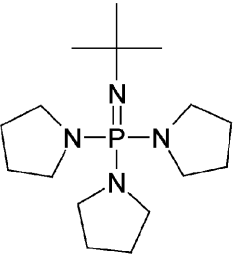
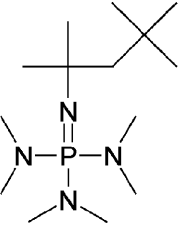
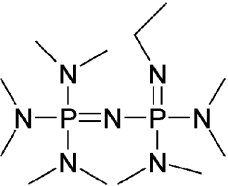
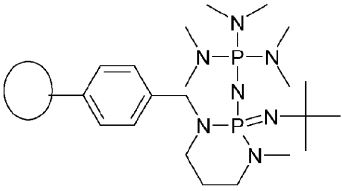
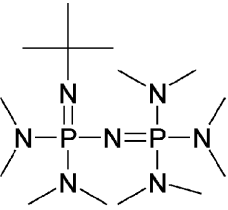
【表 1】

	1, 1, 1, 3, 3, 3- ヘキサキス(ジメチルアミノ)ジホスファゼニウムフルオリド
	1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサキス(ジメチルアミノ) ジホスファゼニウムテトラフルオロボレート
	1, 1, 3, 3, 3-ペンタキス(ジメチルアミノ)-1λ ⁵ , 3λ ⁵ - ジホスファゼン1-オキシド
	2-tert-ブチルアミノ-1-メチル-2- [トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]-ペルヒドロ- 1, 3, 2-ジアザホスホリニウムヨージド
	2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3- ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン
	2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3- ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン
	イミノートリス(ジメチルアミノ)ホスホラン
	イミノートリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムテトラフルオロボレート
	ホスファゼン塩基P ₁ -t-Bu

【 0 0 6 2 】

【表 2】

(上記表の続き)

	ホスファゼン塩基 P_1 -t-Bu-トリス(テトラメチレン)ブルム
	ホスファゼン塩基 P_1 -t-Oct
	ホスファゼン塩基 P_2 -Etブルム
	ホスファゼン塩基 P_2 -t-Bu
	ホスファゼン塩基 P_2 -t-Bu

10

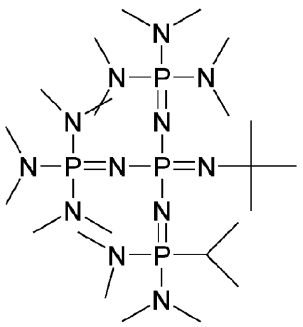
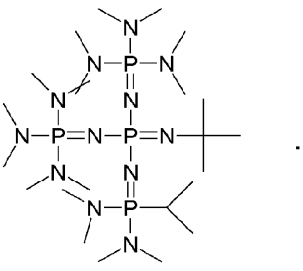
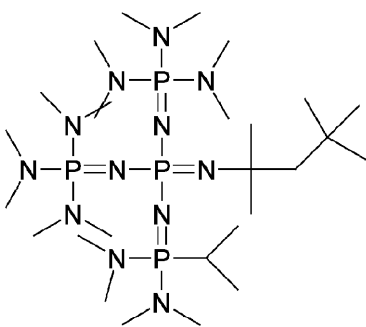
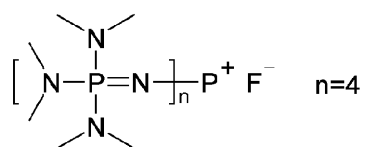
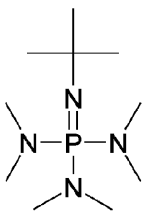
20

30

【 0 0 6 3 】

【表 3】

(上記表の続き)

	ホスファゼン塩基 P_4-t-Bu
	ホスファゼン塩基 P_4-t-Bu テトラフルオロボレート ・ BF_4
	ホスファゼン塩基 $P_4-t-Oct$
	テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ] ホスホニウムフルオリド $n=4$
	tert-ブチルイミノ-トリス(ジメチルアミノ)ホスホラン

【0064】

及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ。好ましい光により活性化可能な組成物としては、2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチル

10

20

30

40

50

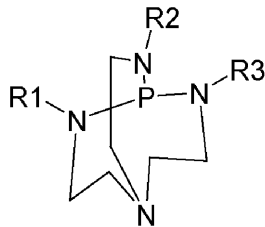
ペルヒドロ - 1 , 3 , 2 - ジアザホスホリン、ホスファゼン塩基 P_1 - t - Bu - トリス (テトラメチレン)、ホスファゼン塩基 P_4 - t - Bu 及びこれらの組み合わせなどのホスファゼンを生じることができるものが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

光により活性化可能な有用な組成物としてはまた、放射線への曝露に応じて以下の一般式によって表すことができるプロアザホスファトラン (V e r k a d e 塩基) を生じるものが更に挙げられる。

【 0 0 6 6 】

【 化 4 】



(V I I)

式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基 (例えば、好ましくは、炭素原子を通して結合され、カルボキシ基又はスルホ基などの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン、ケイ素、又はイオウを含む) 及びこれらの組み合わせから選択される (水素はあまり好ましくない)。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子 (より好ましくは 1 ~ 約 10 個の炭素原子、最も好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子) を有する。

【 0 0 6 7 】

光により活性化可能な有用な組成物の代表例としては、以下のものなどのプロアザホスファトランを生じることができるものが挙げられる：

【 0 0 6 8 】

【 表 4 】

	2, 8, 9 - トリメチル - 2, 5, 8, 9 - テトラアザ - 1 - ホスファビシクロ [3 . 3 . 3] ウンデカン
	2, 8, 9 - トリイソプロピル - 2, 5, 8, 9 - テトラアザ - 1 - ホスファビシクロ [3 . 3 . 3] ウンデカン
	2, 8, 9 - トリイソブチル - 2, 5, 8, 9 - テトラアザ - 1 - ホスファビシクロ [3 . 3 . 3] ウンデカン

【 0 0 6 9 】

及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ。好ましい光により活性化可能な組成物には、2 , 8 , 9 - トリイソプロピル - 2 , 5 , 8 , 9 - テトラアザ - 1 - ホスファビシクロ [3 . 3 . 3] ウンデカンを生じ得る組成物を包含する。

【 0 0 7 0 】

上記の塩基の有機ホウ酸塩は、既知の方法により調製することができる。例えば、塩基のテトラフェニルホウ酸塩は、水又はメタノール中で、塩酸、少なくとも1つの塩基、及びナトリウムテトラフェニルボレート（市販）を混合し、続いて、濾過、洗浄、再結晶化、及び乾燥することにより調製することができる。好適な調製方法としては、X. Sunらの「二環状グアニジンテトラフェニルホウ酸塩：芳香環開環式リビング重合をする際の光塩基発生剤及び光触媒、並びにエステル及びヒドロキシ基を含有する高分子材料の架橋（Bicyclic Guanidinium Tetraphenylborate: A Photobase Generator and A Photocatalyst for Living Anionic Ring-Opening Polymerization and Cross-Linking of Polymeric Materials Containing Ester and Hydroxy Groups）」（J. Am. Chem. Soc. 130, 8130（2008））及びT. Rodimaらの「非極性媒質中での酸塩基平衡。2. 2-メトキシピリジンからEtP₁（pyrr）ホスファゼンまでの範囲のTHF溶液中での自己無撞着塩基性スケール（Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 2. Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP₁（pyrr）Phosphazene）」（J. Org. Chem. 67（6）, 1873（2002））に記載のものが挙げられる。この方法の記載は、参照により本明細書に組み込まれる。この方法の記載は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0071】

光により活性化可能な組成物は、任意選択で（しかしながら、好ましくは）少なくとも1つの光増感剤（例えば、使用される放射線源の発光スペクトルに重複し又は密接に一致し、光により活性化可能な組成物の他の成分へのエネルギー移動又は電子移動により生じる量子収率を改善できる吸収スペクトルを有する化合物）を更に含む。有用な光増感剤としては、芳香族ケトン（例えば、置換又は未置換のベンゾフェノン、置換又は未置換のチオキサントン、置換又は未置換のアントラキノン及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ）、染料（例えば、オキサジン、アクリジン、フェナジン、ローダミン及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ）及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい光増感剤としては、芳香族ケトン及びこれらの組み合わせ（より好ましくは、置換又は未置換のベンゾフェノン、置換又は未置換のチオキサントン及びこれらの組み合わせ、最も好ましくは置換又は未置換のベンゾフェノン及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。光増感剤の量は、例えば、その性質、光により活性化可能な組成物の他の成分及び具体的な硬化条件に依存して、非常に様々であり得る。例えば、約0.1重量パーセント～約0.5重量パーセントの範囲の量が、一部の用途に有用であり得る。

【0072】

硬化性組成物の調製

本発明の硬化性組成物は、成分（a）、（b）、及び（c）を含む。好ましくは、硬化性組成物は、これらの3種類の成分から本質的になる（すなわち、硬化性組成物は、好ましくは脱水素縮合硬化性ポリシロキサン成分のみを含む）。

【0073】

本発明の硬化性組成物は、（好ましくは攪拌又はかき混ぜながら）本質的に任意の順序で成分（a）、（b）及び（c）を組み合わせることにより調製することができる。好ましくは、成分（a）と（b）をまず組み合わせ、次いで成分（c）を添加する。この組成物は、活性化波長の放射線を実質的に遮断した状態で比較的貯蔵安定的な一部系（三成分すべてを含む）として維持することができる。この組成物は、（任意選択である）溶媒を含む又は含まないこの組成物のコーティング又は他の適用に先立って、例えば、数日又は数週間（比較的長い貯蔵寿命）までの期間にわたって、このような条件下で安定であることができる。

【0074】

成分（a）と（b）の相対量は、これらの性質並びに硬化性及び／又は硬化した組成物に所望される特性に依存して、非常に様々であり得る。化学量論は反応性シラン官能基のモル比は1：1（例えば、ヒドロキシシリル部分のモル当たり1モルのヒドロシリル）で

あると説明しているが、実践上はヒドロシリル官能基が不足又は過剰していることが有用であり得る（例えば、これは、硬化阻害剤が存在する場合に有用であり得る）。最大で約 8 : 1 又は約 1 3 : 1 又は更には約 3 5 : 1 もの（ヒドロシリル部分とヒドロキシシリル部分の）モル比が有用であり得る。成分（c）（光により活性化可能な組成物は、硬化性組成物中に、成分（a）、（b）及び（c）の合計重量に基づいて、例えば、約 0 . 1 ~ 約 1 0 重量パーセント（好ましくは約 0 . 1 ~ 約 5 重量パーセント、より好ましくは約 0 . 5 ~ 約 2 重量パーセント）の範囲の量で存在し得る。

【 0 0 7 5 】

所望される場合には、硬化性組成物には、保存安定性、混合及び / 又はコーティングを補助するために、特に成分（a）及び（b）がポリマーである場合、少なくとも 1 つの溶媒又は希釈剤を含ませることができる。本発明の硬化性組成物で使用するのに好適な溶媒としては、芳香族溶媒（例えば、キシレン、トルエン、1 , 2 - ジクロロベンゼン、1 , 3 - ジクロロベンゼン、1 , 4 - ジクロロベンゼン及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物）、ケトン（例えば、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物）、アルキルエステル（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物）、アルカン（例えば、ヘプタン、イソパラフィン系炭化水素及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物）、エーテル（例えば、t - ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物）及びこれらに類するもの、並びにこれらの混合物などの非プロトン性溶媒が挙げられる。好ましい溶媒としては、芳香族溶媒、アルカン、ケトン、及びこれらの混合物が挙げられ；キシレン、ヘプタン、メチルエチルケトン、及びこれらの混合物がより好ましく；並びにメチルエチルケトン、及びメチルエチルケトンとヘプタンの混合物が最も好ましい。

【 0 0 7 6 】

微量の任意成分を添加して、特定の硬化方法又は用途に対する特定の望ましい特性を硬化性組成物に付与することができる。有用な組成物は、例えば、触媒（所望される場合には共触媒として添加できるスズ触媒などの従来の縮合触媒を含む）、反応開始剤、界面活性剤、安定剤、熱阻害剤、酸化防止剤、難燃剤、接着促進剤、剥離変性剤（例えば、シリケート MQ 樹脂）、着色剤、水捕捉剤及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物などの従来の添加剤を含み得る。

【 0 0 7 7 】

必要に応じて、硬化性組成物は、エマルション（例えば、希釈剤として水を使用することにより）の形態で調製することができるものの、このような形態は、好ましさに劣る恐れがある（例えば、水の存在下で競合する副反応が生じる可能性があるため）。有用な乳化剤（エマルジェントとしても既知）としては、界面活性物質又は界面活性剤が挙げられる。シリコーンエマルションは、多くの場合、水、シリコーンオイル、安定化界面活性剤、防腐剤、並びに、粘性安定化及び冷凍解凍安定性のための他の添加剤を含有する。

【 0 0 7 8 】

本発明の硬化性組成物は、様々な既知の又は今後開発される機械的及び化学的乳化技術のいずれかにより、エマルションの形態で調製することができる。一部の好適なエマルションはまた、市販されており（例えば、Dow Corning Corporation（Midland, MI）から入手可能な Syl - Off（商標）1181 水性エマルションコーティング組成物）、触媒組成物（成分（c））と組み合わせて使用することができる。有用な乳化技術としては、例えば、欧州特許第 0 2 6 8 9 8 2 号（Tora y Silicone Company, Ltd.）、同第 0 4 5 9 5 0 0 号（Dow Corning Corporation）及び同第 0 6 9 8 6 3 3 号（Dow Corning Corporation）に記載されているものが挙げられ、これらの技術についての記載は参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 7 9 】

水エマルション中でのシリコーン製造のための特に有用な技術は、米国特許第 6 , 0 1

10

20

30

40

50

3,682号(Dallie et al.)に記載されているものであり、この技術についての記載は参照により本明細書に組み込まれる。この技術は、シリコンが、水中に懸濁されたシリコン液滴の内部で鎖延長により重合するエマルジョンをもたらす。米国特許第5,229,212号(Reed)は、高分子量の、水溶性又は水分散性ポリマー増粘剤(ポリエチレンオキシドなど)が利用される別の有用な技術を記載しており、この技術についての記載は参照により本明細書に組み込まれる。

【0080】

本発明の硬化性組成物中での使用に好適な乳化剤としては、非イオン性(ポリマー非イオン性界面活性剤など(例えば、アルキル多糖)、カチオン性、アニオン性及び両性界面活性剤、並びにこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。これらの界面活性剤は、個別に又は組み合わせて、使用することができる。本質的に任意の種類の界面活性剤を使用することができるものの、非イオン性界面活性剤が好ましいものであり得る。

10

【0081】

有用な非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール鎖を存在させることにより親水性が付与されたものが挙げられる(エチレンオキシドの重縮合により得られる)。このような非イオン性界面活性剤は、「ポリエトキシル価非イオン」と命名される。有用な非イオン性界面活性剤の他の例としては、ポリアルケノール(ポリビニルアルコールとしても既知)、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロックコポリマー、エトキシ化又はスルホン化樹脂、カルボキシメチルセルロース及び他の多糖誘導体、ポリアクリレート、キサンタン、並びにこれらに類するもの並びにこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい非イオン性界面活性剤としては、ポリマー非イオン性界面活性剤及びこれらの組み合わせ(より好ましくはポリアルケノール及びこれらの組み合わせ)が挙げられる。

20

【0082】

有用なカチオン性界面活性剤の例としては、四級アンモニウムヒドロキシド(例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、タロートリメチルアンモニウムヒドロキシド、ココトリメチルアンモニウムヒドロキシド及びこれらに類するもの並びにこれらの組み合わせ)、四級アンモニウムヒドロキシドの対応する塩、脂肪酸アミン及びアミド及びこれらの誘導体、脂肪酸アミン及びアミドの塩(脂肪族脂肪酸アミン及びアミドなど)及びこれらの誘導体、脂肪酸鎖を有する芳香族アミンの類似体、脂肪酸ジアミンから誘導された脂肪酸アミド、二置換アミンから誘導された脂肪酸アミド、エチレンジアミンの誘導体、アミノアルコールのアミド誘導体、長鎖脂肪酸のアミン塩、二置換ジアミンの脂肪酸アミドから誘導された四級アンモニウム塩基、ベンゾイミダゾリンの四級アンモニウム塩基、ピリジニウムの塩基性化合物及びその誘導体、スルホニウム化合物、ベタインの四級アンモニウム化合物、エチレンジアミンのウレタン、ポリエチレンジアミン、ポリプロパノールポリエタノールアミン、並びにこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

30

40

【0083】

有用なアニオン性界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホネート(洗剤)、脂肪酸(せっけん)、ラウリル硫酸などのアルキル硫酸塩(起泡剤)、ジアルキルスルホスクシネート(湿潤剤)、リグノスルホネート(分散剤)及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。他の有用なアニオン性界面活性剤としては、米国特

50

許第6,013,682号(Dallie et al.)に記載のものが挙げられ、その記載は参照により本明細書に組み込まれる。

【0084】

有用な界面活性剤の別の部類は、両性又は双極性イオン界面活性剤のものであり、アニオンとカチオンの両方の解離を呈する単一の界面活性剤分子を含む。有用な両性界面活性剤の例としては、ペタイン、スルホペタイン、アミノ酸及びリン脂質などの天然物質、並びにこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0085】

本発明の硬化性組成物中に含ませることができる界面活性剤の量は、(例えば、界面活性剤の性質に依存して)様々である。しかしながら、多くの場合、界面活性剤の量は(硬化性組成物の合計重量に基づいて)約0.01~約35重量パーセントの範囲が有用であり得る(約0.1~約20重量パーセントの範囲の量が好ましく、約0.5~約5又は10重量パーセントの範囲の量がより好ましい)。水性エマルジョンを形成するために硬化性組成物中に含ませることができる水の合計量も様々であり得るが、一般に(硬化性組成物の合計重量に基づいて)約20~約95重量パーセントの範囲であることができる。

10

【0086】

所望される場合には、触媒組成物(成分(c))は、他の硬化性組成物と組み合わせる前に、(例えば、界面活性剤及び/又は増粘剤の水溶液に触媒組成物を添加し、その後、得られた混合物を振とう又は攪拌することにより)予め乳化させることができる。

【0087】

20

硬化性組成物の使用及び硬化

本発明の硬化性組成物は、様々な異なる用途に使用することができる。例えば、組成物は、封止材、剥離コーティング、表面処理、ハードコート及びこれらに類するものとして使用することができる。フッ素化表面処理として使用するとき、ある程度の疎水性及び/又は疎油性を(例えば、表面を保護するため、又は洗浄容易性を高めるために)様々な基材に付与することができる。

【0088】

本発明の硬化性組成物(又は別の方法としてその成分)は、様々なコーティングされた物品を形成するように、本質的に任意の既知の又は今後開発される適用方法により、基材(シート、繊維又は成形された物体)の少なくとも1つの主表面の少なくとも一部分に適用することができる。本組成物は、有用なコーティングを生成できる本質的に任意のやり方で(及び本質的に任意の厚さで)適用することができる。

30

【0089】

有用な適用方法としては、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ワイピング、ロールコーティング及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせなどのコーティング方法が挙げられる。本組成物は、未希釈形態、又は溶媒溶液(例えば、アルキルエステル、ケトン、アルカン、芳香族及びこれらに類するもの、並びに、これらの混合物などの溶媒)の形態で適用することができる。溶媒を使用する場合、本組成物の有用な濃度は、本組成物の粘度、利用される適用方法、基材の性質、及び所望の特性に依存して、広範囲にわたって変動してもよい(例えば、約1~約90重量%)。

40

【0090】

コーティングされた基材の調製における使用に好適な基材としては、固体であり、好ましくは使用される任意のコーティング又は適用溶媒に対して実質的に不活性である物質を含む少なくとも1つの表面を有するものが挙げられる。好ましくは、この硬化性組成物は、化学的相互作用、物理的相互作用、又はこれらの組み合わせ(より好ましくは、これらの組み合わせ)を通して基材表面に接着することができる。

【0091】

好適な基材は、単一材料又は異なる材料の組み合わせを含んでもよく、事実上均質であっても不均質であってもよい。有用な不均質基材としては、物理的支持材(例えば、ポリマーフィルム)上に存在する材料(例えば、金属又はプライマー)のコーティングを含む

50

、コーティングされた基材が挙げられる。

【0092】

有用な基材としては、木材、ガラス、鉱物（例えば、コンクリートなどの人工セラミックス並びに大理石及びこれらに類するものなどの天然石の両方）、ポリマー（例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート及びこれらに類するもの）、金属（例えば、銅、銀、金、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、ニッケル、亜鉛及びこれらに類するもの）、金属合金、金属化合物（例えば、金属酸化物及びこれらに類するもの）、皮革、羊皮紙、紙、織物、塗面、及びこれらの組み合わせを含むものが挙げられる。好ましい基材としては、ガラス、鉱物、木材、金属、金属合金、金属化合物、ポリマー、紙、及びこれらの組み合わせ（より好ましくは、紙、金属、金属合金、金属化合物、ポリマー、及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。

10

【0093】

好ましい基材としては、感圧接着剤（PSA）製品に使用されるものが挙げられる。例えば、硬化性組成物は、好適な可撓性又は非可撓性裏材に適用し、その後、硬化させることができる。有用な可撓性裏材としては、紙、クラフト紙、ポリオレフィンでコーティングされた紙、プラスチックフィルム（例えば、ポリ（プロピレン）、ポリ（エチレン）、ポリ（塩化ビニル）、ポリエステル（ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリアミド、酢酸セルロース及びエチルセルロースなど）及びこれらに類するもの並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、本質的に接着剤に対して剥離を必要とする任意の表面を利用することができる。それゆえに、裏材は、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス又はセラミック材料などの合成又は天然材料の糸から形成された織布であってもよく、天然若しくは合成繊維又はこれらのブレンドのエアレイドウェブなどの不織布であってもよい。加えて、好適な裏材は、金属、金属化ポリマーフィルム又はセラミックシート材料から形成することができる。ポリマーを利用することができるが、これらは必ずしも必須ではない。

20

【0094】

本発明の硬化性組成物は、PSAコーティングされたラベル及びテープの製造での使用に好適であるコーティングをもたらすことができる。硬化時にもたらされる剥離の具体的なレベルは、例えば、組成物の成分（a）の重量百分率及び分子量の変動を通して、又は、性質及び／若しくは量が様々であり得る剥離調整剤（例えば、シリケートMQ樹脂）の添加を通して、制御可能に変異させることができる。

30

【0095】

硬化性組成物は、この組成物の少なくとも一部を光により活性化可能な組成物を活性化するのに適切な波長の放射線に曝露することにより、硬化させることができる。好ましい硬化条件は、具体的な用途並びにそれに付随する要件及び条件によって変化する。水分は存在し得るが、通常は必須ではない。

【0096】

好ましい放射線源及び曝露時間は、例えば、光により活性化可能な組成物の性質及び量に依存して、様々である。光増感剤の選択に応じ、紫外線、可視光線及び／又は赤外線源（例えば、約200nm～約650又は700nm又は最大で約20,000nmの範囲の波長、好ましくは紫外線、可視光線又はこれらの組み合わせ）が有用であり得る。好適な放射線としては、太陽光及び人工供給源からの光が挙げられ、点光源及びフラットラジエーター（flat radiator）の両方を包含する。

40

【0097】

有用な放射線源の代表例としては、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、所望される場合に金属ハロゲン化物にドーブした（金属ハロゲン灯）、中圧、高圧及び低圧水銀灯、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超光化学作用蛍光管、蛍光ランプ、白熱アルゴンランプ、電子閃光灯、キセノン閃光灯、写真投光ランプ、電子ビーム、シンクロトロン又はレーザープラズマにより作り出されるX線、レーザー光源（例えば、エキシマレーザー）；及びこれらの組み合わせが挙げられる。放射線源とコーティングされた基材の間の距離は、具体的な用途並びに放射線源のタイプ及び／又は出力に依存して、非常に様

50

々であり得る（例えば、約 2 c m ~ 約 1 5 0 c m の範囲の距離が有用であり得る）。

【 0 0 9 8 】

硬化は、通常、室温（例えば、約 2 0 ~ 2 3 ）から約 1 5 0 まで又はそれ以上の範囲の温度（好ましくは約 2 0 ~ 約 1 2 5 、より好ましくは約 2 0 ~ 約 1 0 0 、最も好ましくは約 2 0 ~ 約 8 0 の温度）にて、照射及び／又はそれに続くコーティングされた基材の加工を行うことにより、作用させることができる。硬化時間は、数秒以下（例えば、室温にて、適量の触媒及び光曝露で）~ 数分又は数時間（例えば、少量の触媒及び少量の光の条件下）の範囲であり得る。

【 0 0 9 9 】

本発明の硬化性組成物の硬化を介して得られる剥離コーティングは、一般に、これらと接触するようになる P S A の粘着及び剥離特性に悪影響を及ぼす遊離シリコンをほとんど又は全く含有しない。本発明の硬化性組成物は、比較的迅速に硬化して、広範囲の P S A タイプ（例えば、アクリレート、粘着付与天然ゴム及び粘着付与合成エラストマー）と共に使用できる比較的強固に定着した高度に架橋された溶媒耐性非粘着コーティングをもたらすことができる。

10

【 0 1 0 0 】

P S A 積層体の形態の物品（例えば、剥離ライナー上に支持された P S A の層を含む）は、乾燥積層、湿潤溶液キャストリングを介して剥離コーティングと接触させながら P S A を配置することにより、あるいは、光重合可能な組成物を剥離コーティングに適用し、その後、光照射して重合させることにより、調製することができる（例えば、記載が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 4 , 1 8 1 , 7 5 2 号（M a r t e n s e t a l . ）に記載のように）。このような物品は、（例えば、剥離コーティングからの剥離のレベル（剥離力）及び／又は所望の基材への接着の後続のレベルにおける任意の変化を評価するための、室温及び／又は熱加速経時処理試験の結果により証明されるように）比較的良好的な保存安定性を呈することができる。

20

【実施例】

【 0 1 0 1 】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。以下の実施例はあくまで例示を目的としたものにすぎず、付属の「特許請求の範囲」に対して限定的であることを意図するものではない。

30

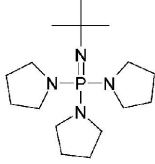
【 0 1 0 2 】

材料

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、百分率、及び比率などは、重量による。特に記載のない限り、すべての化学物質は、A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y (M i l w a u k e e , W I) などの化学物質供給業者から入手されており、あるいは、入手可能である。

【 0 1 0 3 】

【表 5】

材料	説明	供給元
Syl-Off(商標)292	反応性ヒドロキシシリル官能性シロキサンポリマー(ヒドロキシ末端化ポリジメチルシロキサンを含むと言われている)とヒドロシリル官能性ポリシロキサン架橋剤(ポリ(メチル)(水素)シロキサンを含むと言われている)のキシレン中ブレンドの30重量パーセント固体分散体。この製品は、ほとんどの用途において優れた剥離性を提供するよう設計されており、商品名「Syl-Off(商標)292」として市販されている。	Dow Corning Corporation (Midland, MI)
DBU	1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン	Alfa Aesar(26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)
TBD	1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン	Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO)
ホスファゼン塩基 P1-ter-Bu- トリス(テトラメチレン)		Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO)
NaBPh ₄		Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO)
MeOH	メタノール (95重量パーセント)	Alfa Aesar(26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)
MEK	メチルエチルケトン	EMD(480 South Democrat Road, Gibbstown, NJ 08027-1239)
ヘプタン		Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO)
重水素化 DMSO	重水素化ジメチル スルホキシド	Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO)
CHCl ₃	クロロホルム	Alfa Aesar(26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)
HCl	塩酸	Alfa Aesar(26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)

10

【0104】

20

塩基 1 ~ 10 及び比較塩基 C - 1 ~ C - 12 の予備的スクリーニング

キシレン中の反応性ヒドロキシシリル官能性シロキサンポリマー(ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサンを含むと言われる)とヒドロシリル官能性ポリシロキサン架橋剤(ポリ(メチル)(水素)シロキサンを含むと言われる)のブレンド(商品名 Syl - Off (商標) 292 で Dow Corning Corporation (Midland, MI) から入手されたプレミアム剥離コーティング組成物)の30重量パーセント固形分散体のサンプルをヘプタンで10重量パーセント固形分に希釈した。塩基 1 ~ 10 及び比較塩基 C - 1 ~ C - 12 の各々のために、0.02g の塩基(下記の表 1 に列挙、すべての塩基は Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した)を5g の Syl - Off (商標) 292 溶液(ヘプタン中10重量パーセント)に添加し、その後、混合した。得られた混合物を、4 番のメイヤーロッドを用いて、厚さ50マイクロメートルのポリエステルテレフタレート(PET)フィルム(Mitsubishi Polyester Film (Greer, SC) から商品名 Hostaphan (商標) 3SAB で入手、以降 3SAB PET フィルムと呼ぶ。シリコンコーティングの接着を改善するために一方の面が化学的に処理されているか又は下塗りされている)の下塗り面上にコーティングした。得られたコーティングを終えた 3SAB PET サンプルを室温(約 23)にて取っておき、これらの硬化状態(粘着度)をモニターした。コーティングされたサンプルは、コーティングが5分以内に固化した場合に、硬化したとみなした。コーティングされたサンプルは、コーティングが固化せずに室温にて少なくとも24時間にわたって粘着性を維持した場合に、硬化しなかったとみなした。塩基スクリーニングの結果を以下の表 1 に示す。

30

40

【0105】

【表 6】

表 1

塩基 番号	塩基	硬化
1	DBU(1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー-7-エン) 	有
2	DBN(1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン) 	有
3	1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン 	有
4	TBD(1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカー-5-エン) 	有
5	MTBD(7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカー-5-エン) 	有
6	2-tert-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン 	有
7	ホスファゼン塩基P ₁ -t-Bu-トリス(テトラメチレン) 	有

【 0 1 0 6 】

10

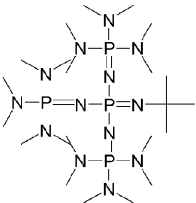
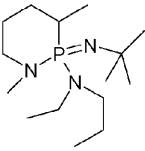
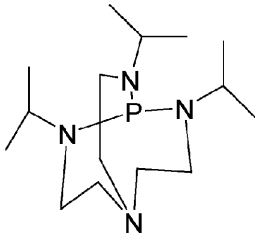
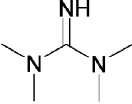
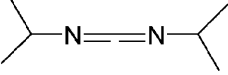
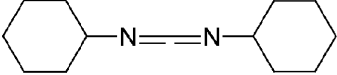
20

30

40

【表 7】

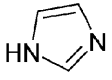
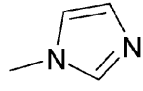
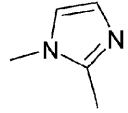
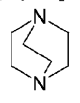
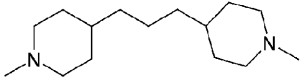
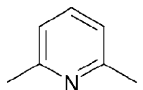
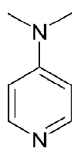
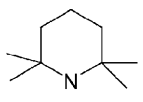
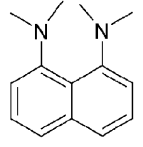
(表 1 の続き)

塩基 番号	塩基	硬化
8	ホスファゼン塩基 P_4 - <i>t</i> -Bu 溶液 (ヘキサン中 1 M) 	有
9	2- <i>tert</i> -ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン 	有
10	2, 8, 9-トリイソプロピル-2, 5, 8, 9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3, 3, 3]ウンデカン 	有
C-1	1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン 	無
C-2	N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド 	無
C-3	N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 	無

【 0 1 0 7 】

【表 8】

(表 1 の続き)

塩基 番号	塩基	硬化
C-4	イミダゾール 	無
C-5	N-メチルイミダゾール 	無
C-6	1,2-ジメチルイミダゾール 	無
C-7	1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン 	無
C-8	4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン) 	無
C-9	2,6-ジメチルピリジン 	無
C-10	4-ジメチルアミノピリジン 	無
C-11	2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 	無
C-12		無

【0108】

試験方法

¹³C 及び ¹H 核磁気共鳴 (NMR) 解析

サンプルを重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させた。¹³C NMR スペクトルを得た (Bruker AXS Inc. (Madison, WI) から得た

10

20

30

40

50

Br u k e r A V A N C E ^{T M} 5 0 0 M H z N M R 分 光 計 に て 得 た) 。 ¹ H N M R スペクトルを得た (A g i l e n t T e c h n o l o g i e s , I n c . (S a n t a C l a r a , C A) から得た V a r i a n I N O V A (商 標) 5 0 0 M H z 分 光 計 に て 得 た) 。

【 0 1 0 9 】

経時変化後の剥離 (剥離ライナー接着) 及びそれに続く接着 (再接着) を測定するための試験方法。

これらの試験は、一定の温度及び相対湿度にてある時間にわたって経時処理された剥離ライナーの有効性を測定した。経時処理された剥離値は、特定の取り外しの角度及び速度で剥離ライナーから可撓性接着テープを取り外すのに必要とされる力の定量的尺度である。この力は、デシメートル当たりのニュートン (N / d m) で表される。特に記載のない限り、以下の3つの接着テープのうちの1つを用いて、経時処理剥離値 (剥離ライナ接着) と、基材に対する後続の接着 (場合により再接着と呼ぶ) と、を測定した。

【 0 1 1 0 】

テープ I は、3 M C o m p a n y (S t . P a u l , M N) から商品名 S c o t c h (商 標) M a g i c (商 標) T a p e 8 1 0 で市販されているポリプロピレン裏材を備えるアクリル系感圧接着テープである。

【 0 1 1 1 】

テープ II は、3 M C o m p a n y (S t . P a u l , M N) から商品名 S c o t c h (商 標) B o o k (商 標) T a p e 8 4 5 で市販されているポリプロピレン裏材を備えるアクリル系感圧接着テープである。

【 0 1 1 2 】

テープ III は、商品名 S c o t c h (商 標) 高性能マスキングテープ 2 3 2 として 3 M C o m p a n y (S t . P a u l , M N) から市販のクレープ紙製バックグを含む、ゴム製接着テープである。

【 0 1 1 3 】

本発明の剥離ライナー (剥離コーティングされた基材) は、上記接着テープの1つを、剥離ライナーの剥離コーティングが、そのテープの接着剤を支持している面に面している状態で、積層することにより、これらの経時処理した剥離値について試験した。得られた積層体を幅約 2 . 5 4 c m 、長さ約 1 2 c m の試験ストリップに切り出した。次に、以降各種実施例において指定されるとおり、一定温度及び相対湿度 (R H) にて、試験ストリップに5日間の経時処理を行った。試験片の剥離ライナー側に適用した 2 . 5 4 c m の幅の二重コーティングされた接着紙テープ (3 M C o m p a n y (S t . P a u l , M N) から商品名 3 M (商 標) D o u b l e C o a t e d P a p e r T a p e 4 1 0 B で市販) を用いて、経時処理した試験片をスリップ / 剥離テスター (I n s t r u m e n t o r s , I n c . (S t r o n g s v i l l e , O H) から入手した I M A S S M o d e l S P 2 0 0 0) の作業板に取り付けた。取り付けた試験片に対して 2 k g ゴムローラーを作業板上で一回転がした。次に、試験片の粘着テープを 1 8 0 ° 及び毎分 9 0 インチ (毎分 2 . 3 メートル) の速度で剥がすことにより、剥離ライナーから除去し、剥離ライナーから粘着テープを除去するために必要とされた力を5秒のデータ収集時間にわたって測定した。

【 0 1 1 4 】

すべての剥離試験は、一定温度 (2 3) 及び一定相対湿度 (5 0 パーセント) の設備内で行った。各実施例に対して少なくとも2回の測定を行い、すべての測定値の平均としてデータを報告する。測定はグラム - 力 / インチで行い、N / d m に変換した。

【 0 1 1 5 】

剥離ライナーから接着テープを剥離した後、剥がしたばかりの接着テープ (剥離ライナー無し) を、テープの接着剤を支持する面をパネルに接触させてステンレススチール製試験パネルに接着することにより、接着テープの後続の (1 8 0 ° 剥離) 接着力を測定した。取り付けた接着テープを試験パネル上で、まず軽く親指の押圧を用い、次に 2 k g のゴ

ムロールを毎分 61 cm の速度で用いて、擦った。次に、テープの後続の接着値を、上記器具及び試験パラメーターを用いて測定した。これらの測定値を確認して、接着値の低下が、剥離ライナーの剥離コーティングによる接着表面の望ましくない汚染に起因して生じているかどうかを判定した。以降の接着試験も 23 及び 50 パーセント相対湿度にて行った。各実施例に対して少なくとも 2 回の測定を行い、すべての測定値の平均としてデータを報告する。測定はグラム・カノインチで行い、N/dm に変換した。

【0116】

DBU のテトラフェニルホウ酸塩の調製

(DBU・HBPh₄)

1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (50 mmol, 7.6 g) を、50 mL の 10 重量パーセント HCl (水性) に溶解させ、次に 17.1 g (50 mmol) の NaBPh₄ の 50 mL 水溶液を加えた。3 時間後、生じた沈澱塩を濾過により回収した。粗製塩を複数回水で洗浄した後、メタノール (MeOH) により最終的な洗浄を行った。得られた生成物を MeOH 及び MEK の 4 : 1 比混合物から再結晶化し、次に減圧下で乾燥させ、12.1 g の白色針状結晶を得た。

10

【0117】

ホスファゼン塩基 P1 - t - Bu - トリス (テトラメチレン) のテトラフェニルホウ酸塩の調製

(P1 - t - Bu - トリス (テトラメチレン)・HBPh₄)

ホスファゼン塩基 P1 - t - Bu - トリス (テトラメチレン) (5 mmol, 1.56 g) を 5 mL の 10 重量パーセント HCl (水性) に溶解させ、次に 1.71 g (5 mmol) の NaBPh₄ の 5 mL 水溶液を加えた。3 時間後、生じた沈澱塩を濾過により回収した。粗製塩を複数回水で洗浄した後、MeOH により最終的な洗浄を行った。得られた生成物を MeOH 及び MEK の 4 : 1 比混合物から再結晶化し、次に減圧下で乾燥させ、1.6 g の白色針状結晶を得た。

20

【0118】

TBD のテトラフェニルホウ酸塩の調製

(TBD・HBPh₄)

1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン (10 mmol, 1.39 g) を 10 mL の 10 重量パーセント HCl (水性) に溶解させた。次に、3.42 g (10 mmol) の NaBPh₄ の 10 mL 水溶液を加えた。3 時間後、生じた沈澱塩を濾過により回収した。粗製塩を複数回水で洗浄した後、MeOH により最終的な洗浄を行った。得られた生成物を MeOH 及び CHCl₃ の 4 : 1 比混合物から再結晶化し、次に、減圧下で乾燥させ、融点 (mp) 223 ~ 224 °C かつ分解温度 (T_{dec}) 251 °C を備える 2.2 g の無色の立方晶を得た。所望の塩生成物の形成を、上記のとおり ¹³C 及び ¹H NMR 解析により確認した。(¹H NMR スペクトルは、次のとおりの化学シフトにてピークを含有した :

30

1.80 (m, 4H), 3.16 (t, 4H), 3.26 (t, 4H), 6.78 (t, 4H), 6.92 (t, 8H), 7.17 (m, 8H); 及び ¹³C NMR スペクトルは、次のとおりの化学シフトにてピークを含有した : 20.7, 37.9, 40 (m), 46.7, 122, 125.7 (m), 136.)。

40

【0119】

(実施例 1)

キシレン中の反応性ヒドロキシシリル官能性シロキサンポリマー (ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサンを含むと言われる) とヒドロシリル官能性ポリシロキサン架橋剤 (ポリ (メチル) (水素) シロキサンを含むと言われる) のブレンド (商品名 Syl - Off (商標) 292 で Dow Corning Corporation (Midland, MI) から入手されたプレミアム剥離コーティング組成物) の 30 重量パーセント固形分散体のサンプルを、MEK により固形分 10 重量パーセントに希釈した。5 g の得られた Syl - Off (商標) 292 溶液 (MEK 中 10 重量パーセント) を、次に、0.

50

0.25 gのベンゾフェノン及び0.025 gのDBU・HBPh₄と混合した(本質的に上記のとおりに調製した)。得られた混合物を、4番ロッドを用いて、厚さ50マイクロメートルのポリエステルテレフタレート(PET)フィルム(Mitsubishi Polyester Film(Greer, SC)から商品名Hostaphan(商標)3SABで入手、以降3SAB PETフィルムと呼ぶ。シリコンコーティングの接着を改善するために一方の面が化学的に処理されているか又は下塗りされている)の下塗り面上にコーティングした。得られたコーティングされたフィルムを下地板に貼り付け、次に、センチメートル当たり200ワットの水銀灯(Hバルブ)を取り付けた紫外線(UV)処理チャンバー(Model MC-6RQN, Fusion UV Systems, Inc.(Gaithersburg, Maryland)から入手可能)を毎分12メートルの速度で2回通過させた。この灯をコーティングされたフィルムの約15 cm上に配置した。UV処理チャンバーに窒素を充填し、酸素濃度を下げた。UV処理チャンバーに入れる前にはフィルム上のコーティングは硬化せず、指で擦るとすり減った。UV処理チャンバーの第1回通過後、コーティングはほとんど硬化したが、それでもすり減った。UV処理チャンバーの第2回通過後、コーティングは硬化し、指の押圧でもすり減らなかった。

10

【0120】

(実施例2)

実施例2は、0.025 gのベンゾフェノン及び0.025 gのDBU・HBPh₄を混合する代わりに0.023 gのベンゾフェノン及び0.023 gのP1-t-Bu-トリリス(テトラメチレン)・HBPh₄(ほぼ上記の通りに調製した)を混合してコーティング混合物を調製したこと以外は実施例1とほぼ同様の方法で実施した。実施例2のその他のすべての材料及び工程は、上記実施例1に記載のものと同様のままであった。2回通過させて硬化させた後、得られるコーティングは、指圧ではこすり落とすことはできなかった。

20

【0121】

(実施例3)

実施例3は、0.10 gのTBD・HPH₄(ほぼ上記の通りに調製した)、0.09 gのベンゾフェノン、3.42 gのMEK、13.67 gのヘプタン、及び7.81のSyl-off(商標)292を11型のドラム型ガラス製バイアルで混合したこと以外は実施例1とほぼ同様の方法で実施した。得られた混合物を、50マイクロメートル厚のポリエステルテレフタレート(PET)フィルムの下塗り面にコーティングし、80ノオープンに1分間置いた後、上記実施例1に記載の方法により更に硬化させた。2回通過させた後、得られるコーティングは良好に硬化し、指圧ではこすり落とすことはできなかった。

30

【0122】

(実施例4)

実施例4は、0.10 gのTBD・HPH₄(ほぼ上記の通りに調製した)、0.09 gのベンゾフェノン、16.99 gのMEK、及び7.81のSyl-off(商標)292を11型のドラム型ガラス製バイアルで混合したこと以外は実施例1とほぼ同様の方法で実施した。得られた混合物を、50マイクロメートル厚のポリエステルテレフタレート(PET)フィルムの下塗り面にコーティングし、80ノオープンに1分間置いた後、上記実施例1に記載の方法により更に硬化させた。2回通過させた後、得られるコーティングは良好に硬化し、指圧ではこすり落とすことはできなかった。

40

【0123】

実施例3及び4のコーティング及び硬化させたPETフィルムを、相対湿度(RH)50%にて5日間経時処理した後の経時処理剥離及び続く接着(再接着)について試験した。得られたデータを下表2に掲載する。

【0124】

【表 9】

表 2

実施例 番号	テープ	剥離ライナー接着 (N/dm)		再接着 (N/dm)	
		経時処理 (23℃下)	経時処理 (70℃下)	経時処理 (23℃下)	経時処理 (70℃下)
3	テープI	0.39	1.01	27.51	22.68
	テープII	0.32	0.81	32.88	40.30
	テープIII	0.76	3.12	36.68	46.44
4	テープI	0.25	0.62	33.93	25.42
	テープII	0.32	0.68	41.94	32.57
	テープIII	0.58	0.93	36.99	47.95

10

【0125】

本明細書で引用した特許、特許文献、及び公報に含有される参照された記述内容は、その全体が、それぞれ個別に組み込まれているかのように、参照として組み込まれる。本発明に対する様々な予見できない修正及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく当業者に明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 D 183/05 (2006.01) C 0 9 D 183/05
 C 0 9 D 7/40 (2018.01) C 0 9 D 7/12

(72)発明者 ヤン, ユー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター
 (72)発明者 ムーア, ジョージ ジー. アイ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター
 (72)発明者 セモニック, マイケル エー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター

審査官 大木 みのり

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 0 / 1 4 6 2 5 4 (WO, A 1)
 米国特許第0 7 4 8 2 3 9 1 (US, B 1)
 特表2 0 0 1 - 5 1 3 7 6 5 (JP, A)
 国際公開第2 0 0 9 / 1 2 2 6 6 4 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)