

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4906735号  
(P4906735)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 G 77/06 (2006.01)** C O 8 G 77/06  
**C O 8 G 77/20 (2006.01)** C O 8 G 77/20  
**C O 8 G 77/10 (2006.01)** C O 8 G 77/10

請求項の数 1 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-543083 (P2007-543083)	(73) 特許権者	590001418
(86) (22) 出願日	平成17年10月31日(2005.10.31)		ダウ コーニング コーポレーション
(65) 公表番号	特表2008-520804 (P2008-520804A)		DOW CORNING CORPORA TION
(43) 公表日	平成20年6月19日(2008.6.19)		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/039380		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開番号	W02006/055233	(74) 代理人	100110423
(87) 国際公開日	平成18年5月26日(2006.5.26)		弁理士 曾我 道治
審査請求日	平成20年7月28日(2008.7.28)	(74) 代理人	100084010
(31) 優先権主張番号	60/629, 257		弁理士 古川 秀利
(32) 優先日	平成16年11月18日(2004.11.18)	(74) 代理人	100094695
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分岐シロキサンの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分岐シロキサンを調製する方法であって、以下の：

(A) (i) 式  $(SiO_{4/2})(R^aR^bSiO_{1/2})_4$  の化合物、

(ii) 環状ポリオルガノシロキサン、及び

(iii) 直鎖状のトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサン、又は

(iv) 一般式  $(SiO_{4/2})(R^cR^dSiO_{1/2})_4$  を有する化合物

(式中、 $R^a$ は、炭素数 1 ~ 6 を有するアルキル基、炭素数 2 ~ 6 を有するアルケニル基  
又は炭素数 2 ~ 6 を有するアルキニル基であり、 $R^b$ は、炭素数 1 ~ 6 を有するアルキル  
基、炭素数 2 ~ 6 を有するアルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アクリレート基又  
はメタクリレート基であり、 $R^c$ は、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアルキル基であり  
、 $R^d$ は、 $R^b$ と同じである)

を混合する工程、

(B) 該 (A) における混合物を、酸触媒又はホスファゼン塩基触媒の存在下で 180  
未満の温度で反応させる工程、及び

(C) 該 (B) の反応混合物を中和する工程

を含む、分岐シロキサンを調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

## 〔説明〕

本発明は、新規分岐シロキサン、新規分岐シロキサンを含有するシリコーン剥離コーティング組成物及びシリコーン剥離改質剤組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シリコーン剥離コーティングは、比較的非接着性の表面が要される用途で有用である。(感圧)粘着ラベル用の裏紙のような片面ライナは通常、ラベルの接着特性に影響を及ぼすことなく、一時的にラベルを保持するようになっている。両面テープ及び転写テープ用の間紙のような両面ライナは、両面粘着テープ又は接着フィルムの保護特性及び所望の巻出特性を確実にするのに利用される。

10

## 【0003】

片面ライナのような基材は、シリコーン剥離コーティング組成物を基材上へ塗布すること、続いて熱的に開始されるヒドロシリル化により組成物を硬化させることによりコーティングされる。

## 【0004】

ヒドロシリル化により硬化されるシリコーン剥離コーティング組成物の基本的な構成成分は、

(i) 末端及び/又はペンダントアルケニル基を含有する直鎖ポリマー或いは分岐ポリマー、最も典型的には末端アルケニル基を含有する直鎖ポリマーであり得るアルケニル化ポリジオルガノシロキサン、

20

(ii) アルケニル化ポリジオルガノシロキサンを架橋するように設計されるポリオルガノハイドロジェンシロキサン架橋剤、及び

(iii) 架橋反応を触媒するための触媒である。

## 【0005】

多くの場合、必須の硬化温度以下の硬化の開始を防止するように設計される阻害剤(iv)を含む第4の構成成分もまた、上記組成物中に含まれる。上記3つの必須構成成分(i)~(iii)及び任意に阻害剤(iv)から構成されるシリコーン剥離コーティング組成物は概して、プレミアムシリコーン剥離コーティング組成物と称される。かかるシリコーン剥離コーティングからの剥離力のレベルを制御するためには、剥離改質剤として既知である別の添加剤を含有することが、シリコーン剥離コーティング組成物に関する技術分野における慣習となってきた。剥離改質剤は通常、プレミアムシリコーン剥離コーティング組成物においてアルケニル化ポリジオルガノシロキサン(i)の一部に置き換わる。

30

## 【0006】

シリコーン剥離コーティングの性能における改善は、硬化の簡易性(即ち比較的低温での硬化時間の減少)、基材へのコーティングの固着及び剥離性能のような特性に関して継続的に求められている。かかるシリコーン剥離コーティングの継続的な開発を特に余儀なくさせる要因の1つは、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリエステルのような増え続ける数の基材の使用であり、それらの基材上へかかるシリコーン剥離コーティング組成物が塗布されて、硬化される。

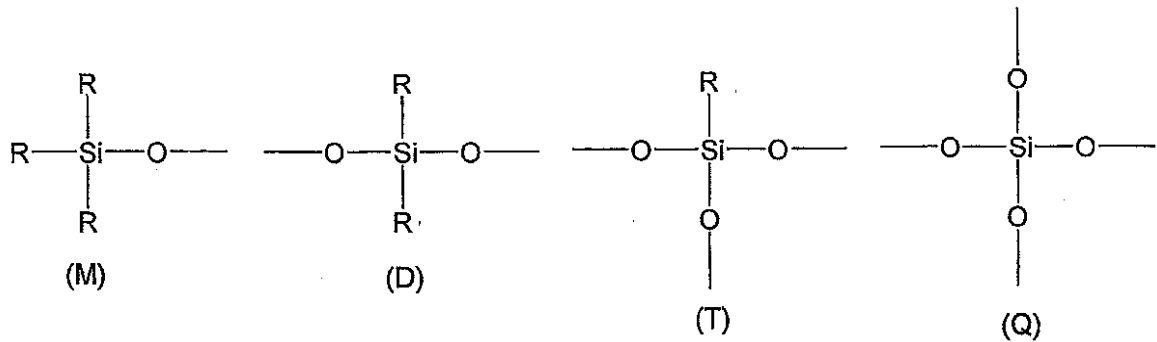
40

## 【0007】

シリコーン技術分野で既知であるように、シロキサンの構造は、シロキサン構造に含まれるある特定の単位に関して同定され得る。これらの単位は、それぞれ実験式 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 及び $SiO_{4/2}$ (式中、R基はそれぞれ、一価の置換基を表す)を有する単位を表すM、D、T及びQ単位と称されている。文字記号表示M、D、T及びQは、それぞれ単位が一官能性、二官能性、三官能性又は四官能性であることを指す。これらのM、D、T及びQ構造単位を、明確にするため以下に表す。

## 【0008】

## 【化 1】



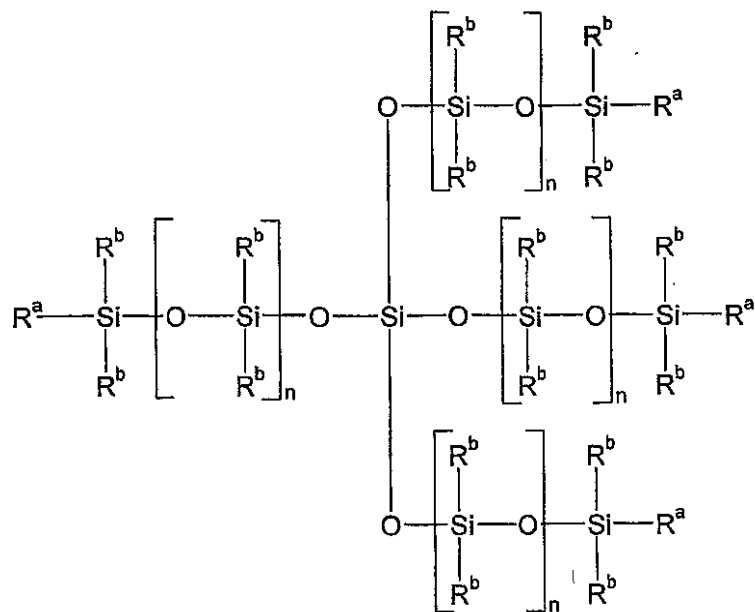
10

## 【0009】

一般構造MD<sub>4</sub>Qのシロキサンは、当該技術分野で一般的に既知である。米国特許第4,386,135号明細書(1983年5月31日)への参照を行ってもよく、これは、下記式：

## 【0010】

## 【化 2】



式 I

20

30

## 【0011】

(式中、R<sup>a</sup>置換基はそれぞれ、炭素数2～6を有するアルケニル基(例えば、ビニル)であり、R<sup>b</sup>置換基は概して、アルキル基(例えば、メチル)を含む)のMD<sub>4</sub>Qシロキサンを開示している。'135号特許は、M<sub>4</sub><sup>V</sup>iD<sub>4</sub>Q型(式中、当該構造におけるM基は、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>である)のシロキサン構造のみを開示している。したがって、'135号特許では、M単位の4つ全てが、ビニルを含有しており、即ち完全にビニル化されている。

40

## 【0012】

米国特許第5,077,369号明細書(1991年12月31日)は、式Iを有する構造MD<sub>4</sub>Qのシロキサンを開示する別の例であるが、式中、R<sup>a</sup>置換基の2つ又は3つのみが、炭素数2～6を有するアルケニル基(例えば、ビニル)であり、R<sup>b</sup>置換基は概して、アルキル基(例えば、メチル)を含む。'369号特許は、M<sub>2</sub><sup>V</sup>iD<sub>4</sub>Q型シロキサン及びM<sub>3</sub><sup>V</sup>iD<sub>4</sub>Q型シロキサン(式中、これらの2つの構造におけるM基は、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>である)のみを開示している。したがって、'369号特許では、M単位の2つ又は3つのみが、ビニルを含有している。'369号特許では、残りのM単位は、構造-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を有し、即ち完全にビニル化されているのに対し

50

て部分的にトリメチル化されている。

【0013】

第3の例は、米国特許第6,528,608号明細書明細書(2003年3月4日)であり、これは、式Iを有する構造 $M D_4 Q$ のシロキサンを開示しているが、式中、 $R^a$ 置換基の少なくとも3つが、炭素数2~6を有するアルケニル基(例えば、ビニル)であり、 $R^b$ 置換基は概して、アルキル基(例えば、メチル)を含む。'608号特許は、 $M_3^{Vi} D_4 Q$ 型シロキサン及び $M_4^{Vi} D_4 Q$ 型シロキサン(式中、これらの2つの構造におけるM基は、 $-Si(CH_3)_2CH=CH_2$ である)のみを開示している。したがって、'608号特許では、M単位の3つのみ又は4つが、ビニルを含有している。'608号特許では、残りのM単位は、構造 $-Si(CH_3)_3$ を有し、即ち完全にビニル化されているのに対して部分的にトリメチル化されている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

出願人らは、 $M_{3.2 \sim 3.9}^{Vi} D_4 Q$ に限定される $M^{Vi} D_4 Q$ 型シロキサンに関して公知のものを何も認識していない。これらの型のシロキサンは、本発明による分岐シロキサンを含み、発明の詳細な説明において以下で記載する式に相当する構造を有する。これらの分岐シロキサンは、トリメチルシリル末端基及びビニル末端基の組合せを含有することができ、より良好な(i)遅延こすり落ち抵抗により測定される場合の固着、より良好な(ii)ポリエステルのようなフィルム様(filmic)表面に対する硬化特性及び(iii)ジピネス(zipiness)挙動を示す傾向の低減のような改善された特性を示すことがわかっており、これらは、上述の型のシロキサンよりも優れている。

20

【0015】

例えば、シリコーン剥離コーティングにおける要件の1つは、紙及びフィルム様基材を包含する広範な基材上で、一連の剥離速度で剥離力を制御することが可能であることである。最近では、要件は、毎分10メートルを上回るより高い剥離速度でより低い剥離力を達成することを目的としている。予期せぬことに、本発明によるトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤、ヒドロシリル化触媒及び任意にシリコーン剥離改質剤と組み合わせると、高速で低剥離力を示すことを見出した。

30

【0016】

シリコーン剥離コーティング組成物に関する別の要件は、それらが滑らかな剥離プロファイル、即ち、ラベル原料からシリコーン剥離ライナを剥がす離層プロセスの全工程中に一定の剥離力を得ることである。幾つかの接着剤、特にホットメルト接着剤は、剥離力値における規則的且つ高い変動を提供する剥離プロファイルを示す傾向にある。ジピネスと呼ばれるこの現象は、特に低い離層速度で明白である。当該技術分野においてチャター(chatter)と称される場合が多いジピネスは、離層に際して開始時点で剥離力のピークとして明らかであるより高い離層速度でいわゆる開始スパイクを招く複雑なエネルギー消散プロセスである。開始スパイクの存在及び強度は、ウェブ破損又はライナから離層されることのできないラベルのような実際問題を招くが、本発明によるシリコーン剥離コーティング組成物により排除又は改良することができる。したがって、本発明によるトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体は、開始スパイク又は開始力のレベル、それゆえに続くジピネス現象を有意に低減させることが発見された。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、上記式I(式中、 $R^a$ は、炭素数1~6を有するアルキル基、炭素数2~6を有するアルケニル基又は炭素数2~6を有するアルキニル基であり、 $R^b$ は、炭素数1~6を有するアルキル基、炭素数2~6を有するアルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アクリレート基又はメタクリレート基であり、nは1~200であるが、但し、分岐

50

シロキサンにおける  $R^a$  基の少なくとも 3、2 ~ 3、9 は、アルケニル基又はアルキニル基である)

を有する分岐シロキサンに関する。

#### 【0018】

本発明はまた、分岐シロキサンを調製する方法であって、以下の：

(A) (i) 式  $(SiO_{4/2})(R^aR^bSiO_{1/2})_4$  の化合物、

(ii) 環状ポリオルガノシロキサン、及び

(iii) 直鎖状のトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサン、又は

(iv) 一般式  $(SiO_{4/2})(R^cR^dSiO_{1/2})_4$  を有する化合物

(式中、 $R^a$  は、炭素数 1 ~ 6 を有するアルキル基、炭素数 2 ~ 6 を有するアルケニル基又は炭素数 2 ~ 6 を有するアルキニル基であり、 $R^b$  は、炭素数 1 ~ 6 を有するアルキル基、炭素数 2 ~ 6 を有するアルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アクリレート基又はメタクリレート基であり、 $R^c$  は、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアルキル基であり、 $R^d$  は、 $R^b$  と同じである)

を混合すること、

(B) 上記 (A) における混合物を、酸触媒又はホスファゼン塩基触媒の存在下で 180 未満の温度で反応させること、及び

(C) 上記 (B) の反応混合物を中和すること  
によって、分岐シロキサンを調製する方法に関する。

#### 【0019】

本発明はさらに、以下の：

(i) 上記の分岐シロキサン、

(ii) シリコーン剥離コーティング組成物中の  $Si-H$  基の総数対当該シリコーン剥離コーティング組成物中の脂肪族不飽和炭化水素基の比が 1 : 1 ~ 5 : 1 であるための量のオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤、

(iii) 上記分岐シロキサン (i) と上記架橋剤 (ii) との間の反応を触媒するのに有効な十分量のヒドロシリル化触媒、及び

(iv) ヒドロシリル化阻害剤、直鎖アルケニル末端ポリオルガノシロキサン、浴寿命延長剤、シリコーン剥離改質剤、接着促進剤、充填剤、反応性希釈剤又は固着改善用添加剤の少なくとも 1 つ

を含むシリコーン剥離コーティング組成物を対象とする。

#### 【0020】

さらに、本発明は、マルチパックシリコーン剥離コーティング組成物に関し、これは第 1 の実施形態では、分岐シロキサン (i) 及びヒドロシリル化阻害剤を含有する第 1 のパック、シリコーン剥離改質剤及びヒドロシリル化阻害剤を含有する第 2 のパック、(iii) ヒドロシリル化触媒を含有する第 3 のパック、並びにオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤 (ii) を含有する第 4 のパックを包含するキットの形態である。

#### 【0021】

第 2 の実施形態では、マルチパックシリコーン剥離コーティング組成物は、分岐シロキサン (i) 及びヒドロシリル化触媒 (iii) を含有する第 1 のパック、シリコーン剥離改質剤及びヒドロシリル化触媒 (iii) を含有する第 2 のパック、並びにオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤 (ii) 及びヒドロシリル化阻害剤を含有する第 3 のパックを包含するキットの形態である。

#### 【0022】

第 3 の実施形態では、マルチパックシリコーン剥離コーティング組成物は、分岐シロキサン (i)、オルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤 (ii)、任意に剥離改質剤及びヒドロシリル化阻害剤を含有する第 1 のパック、並びに分岐シロキサン (i) 及びヒドロシリル化触媒 (iii) を含有する第 2 のパックを包含するキットの形態である。

#### 【0023】

【発明を実施するための最良の形態】

本発明による分岐シロキサンは、

【 0 0 2 5 】

【化 3】



【 0 0 2 6 】

に一般に対応する構造を有する。

R<sup>a</sup>置換基及びR<sup>b</sup>置換基それぞれは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基等のアルキル基、好ましくはメチル基及びエチル基、最も好ましくはメチル基を含み得る。また、R<sup>a</sup>置換基及びR<sup>b</sup>置換基のそれぞれが、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、又はヘキセニル基等のアルケニル基、好ましくはビニル基又はヘキセニル基を含み得る。R<sup>a</sup>置換基に好適なアルキニル基の幾つかの例は、アセチレニル、プロピニル、1 - ブチニル、1 - ペンチニル、及び1 - ヘキシニルである。R<sup>b</sup>置換基に好適なアリール基の一例はフェニルである。R<sup>b</sup>置換基はまた、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、又はブトキシ基等のアルコキシ基、アクリロキシプロピル等のアクリレート基、又はメタクリロキシプロピル等のメタクリレート基を含み得る。

本発明による分岐シロキサンは、25 で粘度約 50 mm<sup>2</sup> / s (センチストークス)

～約10,000 mm<sup>2</sup>/s (センチストークス)、好ましくは粘度50～1,000 mm<sup>2</sup>/s (センチストークス)を有する。分岐シロキサン中のシロキサン単位の数、即ち重合度(DP)は、20～1,000、好ましくは50～800、最も好ましくは80～300であるべきである。

#### 【0029】

分岐シロキサンを調製する方法は、(i)一般式(SiO<sub>4/2</sub>)(R<sup>a</sup>R<sup>b</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>4</sub>を有する化合物を(ii)環状ポリオルガノシロキサン及び/又は(iii)実質的に直鎖状のトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサン、又は(iv)一般式(SiO<sub>4/2</sub>)(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>4</sub>を有する化合物と混合することを包含する。R<sup>a</sup>置換基及びR<sup>b</sup>置換基はそれぞれ、上述と同義を有する。R<sup>d</sup>置換基は、R<sup>b</sup>置換基と同じである。R<sup>c</sup>置換基は、ヒドロキシ基、エトキシのようなアルコキシ基、又はメチルのようなアルキル基を含む。

10

#### 【0030】

化合物(i)及び(ii)、並びに任意に化合物(iii)及び(iv)を含有する混合物は、酸触媒又はホスファゼン塩基触媒の存在下で約180 未満の温度で反応され、続いて反応混合物が中和される。

#### 【0031】

環状ポリオルガノシロキサンはそれぞれ、3個～10個のR<sup>b</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>単位を含有すべきであるが、環状ポリオルガノシロキサンは、3個～6個の繰り返しR<sup>b</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>単位(式中、R<sup>b</sup>置換基はそれぞれ、メチル基である)から構成されるポリジアルキルシロキサン環を含むことが好ましい。

20

#### 【0032】

行われる反応は、選択される触媒に応じて、酸を触媒とする平衡反応又は塩基を触媒とする平衡反応のいずれかである。酸を触媒とする平衡反応に関して、酸触媒は、トリフルオロメチルスルホン酸のような組成物、並びにアンバーリスト及び塩化ホスホニトリルを含む酸性白土を包含する酸ベースの平衡反応の触媒に適した任意の触媒であり得る。好ましい触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸である。

#### 【0033】

塩基を触媒とする平衡調製に関して、触媒は、下記式のいずれかを有するホスファゼン塩基のようなホスファゼン塩基触媒を包含する任意の適切な強力な塩基触媒であり得る：

30

$$\left( (R^1_2N)_3P=N- \right)_k (R^1_2N)_{3-k}P=NR^2$$
  

$$\left[ \left( (R^1_2N)_3P=N- \right)_k (R^1_2N)_{3-k}P-M(H)R^2 \right]^+ [A^-]$$
又は

$$\left[ \left( (R^1_2N)_3P=N- \right)_1 (R^1_2N)_{4-1}P \right]^+ [A^-]$$

#### 【0034】

上記式では、R<sup>1</sup>は、各位置で同じであってもよく、或いは異なってもよく、R<sup>1</sup>は、水素、又は任意に置換される炭化水素基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基であり得る。また、同じN原子に結合され、且つ複素環、好ましくは5員又は6員環を完成させるように連結される2つのR<sup>1</sup>基が存在してもよい。

#### 【0035】

40

R<sup>2</sup>は、水素、又は任意に置換される炭化水素基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基、より好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基であり得る。式において、kは、1、2又は3、好ましくは2又は3であり、1は、1、2、3又は4、好ましくは2、3又は4であり、Aは、フッ化物、水酸化物、シラノレート、アルコキシド、カーボネート又はピカーボネートのような陰イオンである。特に好ましい組成物は、水酸化アミノホスファゼニウムである。

#### 【0036】

酸を触媒とする平衡反応に関して、反応混合物は好ましくは、温度75～120、最も好ましくは80～90 で維持され、共触媒として水の存在下で実施することができる。塩基を触媒とする平衡反応に関して、反応混合物は好ましくは、温度120～160

50

、最も好ましくは130～150 で維持される。触媒が事実上酸性であるか、又は塩基性であるかどうかに応じて、任意の適切な中和剤が使用され得る。使用され得る中和剤としては、塩基を触媒とする平衡反応に関してはビストリメチルシリルハイドロゲンホスフェート、及び酸を触媒とする平衡反応に関しては炭酸カルシウムのような組成物が挙げられる。

#### 【0037】

上記方法で使用される各構成成分の量は、2つの要因に応じて決まり、一方の要因は、分岐シロキサンの所要の重合度であり、他方の要因は、分岐シロキサンに要されるアルケニル基の数である。好ましくは、初期混合物中に1～25重量パーセント、より好ましくは1～11重量パーセント、最も好ましくは2～7重量パーセントの化合物( $\text{SiO}_{4/2}$ )( $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_{1/2}$ )<sub>4</sub>が存在する。最大100重量パーセントに至る初期混合物の残部は、(ii)環状ポリジオルガノシロキサン及び/又は化合物(iii)及び(iv)を含む。

10

#### 【0038】

本発明によるシリコーン剥離コーティング組成物は通常、以下の成分を含有する：

(i) 上述するような分岐シロキサン、

(ii) シリコーン剥離コーティング組成物中のSi-H基の総数対シリコーン剥離コーティング組成物中の脂肪族不飽和炭化水素基の比が1：1～5：1であるような量のオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤、及び

(iii) 分岐シロキサンと架橋剤との間の反応を触媒するのに有効な十分量のヒドロシリル化触媒。

20

#### 【0039】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤は、少なくとも3つのSi-H基を含有すべきであり、下記式：

$\text{R}^t\text{SiO}_{1/2}((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2})_d(\text{R}^t\text{SiO}_{2/2})_e\text{SiO}_{1/2}\text{R}^t$  (式中、 $\text{R}^t$ はそれぞれ、炭素数1～4を有するアルキル基、アリルグリシドキシ及びエチルシクロヘキシルエポキシのようなエポキシ基、又は水素であり、dは、0又は正数であり、eは、d+eが8～100であるような整数である)

に相当する構造を有する。或いは、架橋剤は、式 $\text{SiO}_{4/2}$ 及び $\text{R}^q\text{SiO}_{1/2}$  (式中、少なくとも1つの $\text{R}^q$ 置換基は水素であり、残部はアルキル基である)のM及びQ単位から構成されるMQ型樹脂を含んでもよい。好ましくは、シリコーン剥離コーティング組成物中のSi-H基対アルケン基の総量の比は、1：1～3：1、最も好ましくは1：2：1～2：5：1の範囲である。必要に応じて、米国特許第6,489,407号明細書(2002年12月3日)に記載されているオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤、国際公開第03/093349号パンフレット(2003年11月13日)に記載されているオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤、及び国際公開第03/093369号パンフレット(2003年11月13日)に記載されているオルガノハイドロジェンポリシロキサンのような他の型のオルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤を使用することができる。

30

#### 【0040】

適切なヒドロシリル化触媒の幾つかの例としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム及びインジウムのような第V I I I族金属の錯体又は化合物が挙げられる。本発明のシリコーン剥離コーティング組成物を調製する際に有用な白金族金属含有触媒の幾つかの例は、米国特許第3,419,593号(1968年12月31日)及び米国特許第5,175,325号(1992年12月29日)(これらはそれぞれ、かかる錯体及びそれらの調製を示すために参照により援用される)に記載されている白金錯体である。

40

#### 【0041】

有用な白金族金属含有触媒の他の例は、米国特許第3,159,601号明細書(1964年12月1日)、米国特許第3,220,972号(1965年11月30日)、米

50

国特許第3,296,291号明細書(1967年1月3日)、米国特許第3,516,946号明細書(1970年6月23日)、米国特許第3,814,730号明細書(1974年6月4日)、米国特許第3,928,629号明細書(1975年12月23日)、米国特許第3,989,668号明細書(1976年11月2日)及び米国特許第5,036,117号明細書(1991年7月30日)(これらは全て、有用な白金族金属含有触媒及びそれらの調製補法を示すとして参照して本明細書の一部とする)に記載されている。

#### 【0042】

白金含有触媒は、白金金属、シリカゲル又は粉末木炭のような担体上に堆積された白金金属、或いは白金族金属の化合物又は錯体であり得る。好ましい白金含有触媒の幾つかの例としては、ヘキサクロロ白金(IV)酸(その六水和物形態又はその無水形態で)、及び/又はヘキサクロロ白金(IV)酸を脂肪族不飽和有機ケイ素化合物(例えば、ジビニルテトラメチルジシロキサン)と反応させることにより得られる白金含有触媒、或いは米国特許第6,605,734号(2003年8月12日)に記載されているようなアルケン-白金-シリル錯体(例えば、(COD)Pt(SiMeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(式中、CODは、1,5-シクロオクタジエンを表し、Meはメチルである))が挙げられる。これらのアルケン-白金-シリル錯体は、例えば(COD)PtCl<sub>2</sub>0.015モルを、COD0.045モル及びHMeSiCl<sub>2</sub>0.0612モルと混合することにより調製され得る。

#### 【0043】

シリコン剥離コーティング組成物は、シリコン剥離コーティング組成物の硬化が既定温度以下で行われるのを防ぐようになっている1つ又はそれ以上の阻害剤を含有してもよい。阻害剤は、シリコン剥離コーティング組成物自体の機能にとって不可欠ではないが、阻害剤の非存在下では、いったん3つの必須構成成分と一緒に混合されれば、触媒は、外気温でシリコン剥離コーティング組成物の硬化を開始及び/又は触媒し得ることが理解されるべきである。

#### 【0044】

適切な阻害剤の幾つかの例としては、エチレン不飽和アミド又は芳香族不飽和アミド、アセチレン化合物、エチレン不飽和イソシアネート、オレフィン化シロキサン、不飽和炭化水素ジエステル、共役エンイン、ヒドロペルオキシド、ニトリル及びジアジリジンが挙げられる。幾つかの具体例としては、メチルブチノール、ジメチルヘキシノール又はエチニルシクロヘキサノール、トリメチル(3,5-ジメチル-1-ヘキシノール-3-オキシ)シラン、マレエート(例えば、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)マレエート)、フマレート(例えば、ジエチルフマレート)、フマレート/アルコール混合物(ここでは、アルコールは、ベンジルアルコール又は1-オクタノールである)及びエチニルシクロヘキシル-1-オールが挙げられる。

#### 【0045】

シリコン剥離コーティング組成物は、分岐シロキサンが基材をコーティングするのに適切な粘度であるために、25で粘度50mm<sup>2</sup>/s(センチストークス)~10,000mm<sup>2</sup>/s(センチストークス)、好ましくは粘度50~1,000mm<sup>2</sup>/sを有する。粘度が50mm<sup>2</sup>/s未満である場合、分岐シロキサンを含有するシリコン剥離コーティング組成物による基材表面のぬれに伴って問題が起こる可能性がある。粘度が10,000mm<sup>2</sup>/sより高い場合、分岐シロキサンを含有するシリコン剥離コーティング組成物は、本出願により意図される使用には粘性が高すぎる。

#### 【0046】

必要ならば、本発明のシリコン剥離コーティング組成物はまた、少なくとも50mm<sup>2</sup>/sの25での粘度を有するジアルキルアルケニルシリル末端ポリジオルガノシロキサン(例えば、ジメチルビニルシリル末端ポリジメチルシロキサン又はジメチルヘキセニルシリル末端ポリジメチルシロキサン)を含有してもよい。

#### 【0047】

充填剤、反応性希釈剤、接着促進剤、溶媒、芳香物質、防腐剤及び充填剤（例えば、シリカ、石英及び胡粉）のような他の構成成分もまた、本発明のシリコーン剥離コーティング組成物へ添加され得る。

【0048】

シリコーン剥離改質剤もまた、シリコーン剥離コーティング組成物中に含まれてもよい。シリコーン剥離改質剤は、(i) アルケニル化シリコーン樹脂、(ii) アルケニル化ポリジオルガノシロキサン、(iii) 炭素数12~30を含有する第一級アルケン、及び(iv) 炭素数少なくとも10を含有する分岐アルケンの1つ又は複数から構成され得る。さらに、以下で説明される本発明によるシリコーン剥離改質剤もまた使用することができる。

10

【0049】

浴寿命延長剤は、室温での硬化反応を遅延させるのに十分な量で、シリコーン剥離コーティング組成物に含ませることができる。炭素数10未満の脂肪族アルコール及び芳香族アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、フェノール及びシクロヘキサノール）を包含する1つ又はそれ以上の第一アルコール基或いは第二アルコール基を含有する化合物、カルボン酸及び環状エーテルが使用され得る。

【0050】

シリコーン剥離コーティング組成物は、無溶媒様式で、溶媒中で、或いは水中油型(O/W)エマルジョンの一部として塗布され得る。シリコーン剥離コーティング組成物は、紙及びフィルムを包含する様々な基材上での剥離目的で使用することができる。フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、又はポリエチレン及びポリプロピレンクラフト紙のようなフィルムコーティングされた紙から構成され得る。

20

【0051】

低温で硬化されるシリコーン剥離コーティング組成物は、乏しい長期固着を提供する傾向を有することが一般的に既知であるが、予期せぬことに、本発明のシリコーン剥離コーティング組成物は、比較的低温で硬化し、且つ改善された長期固着特性を有することが見出された。良好な硬化は、ラベル上の接着剤のような接着剤へのシリコーンの移動が最小であり、続いて接着剤の強度が維持されるという点で有益性を提供するため、重要である。

30

【0052】

本発明のシリコーン剥離コーティング組成物は、3つの必須構成成分(i)~(iii)と一緒に、任意の成分（複数可）と予め混合することにより調製されてもよく、別個の部分又はパッケージ（例えば、キット）におけるシリコーン剥離コーティング組成物を調製することがより望ましい。かかる場合では、シリコーン剥離コーティング組成物がコーティングとして塗布されるべきである時点で、部分が組み合わせられる。かかるキットは、(A) 分岐シロキサン及び阻害剤を含む第1の部分、シリコーン剥離改質剤及び阻害剤を含む第2の部分、触媒を含む第3の部分、並びに架橋剤を含む第4の部分を含もよい。キットはまた、(B) 分岐シロキサン及び触媒を含む第1の部分、シリコーン剥離改質剤及び触媒を含む第2の部分、並びに架橋剤及び阻害剤を含む第3の部分を含もよい。さらに、キットは、(C) 分岐シロキサン、架橋剤及び阻害剤を含む第1の部分、並びに分岐シロキサン及び触媒を含む第2の部分を含もよい。

40

【0053】

上述するように、本発明によるシリコーン剥離改質剤の一実施形態として挙げられるシリコーン剥離改質剤を、シリコーン剥離コーティング組成物へ添加することができる。シリコーン剥離改質剤は、上述の分岐シロキサン、及び(i) アルケニル化シリコーン樹脂、(ii) アルケニル化ポリジオルガノシロキサン、(iii) 炭素数14~30を含有する第一級アルケン、又は(iv) 炭素数少なくとも10を含有する分岐アルケンの少なくとも1つを含有する組成物である。

【0054】

50

アルケニル化シリコン樹脂 (i) は、M基、すなわち  $R^2_3SiO_{1/2}$  がトリアルキルシロキシ基及び/又はジアルキルアルケニルシロキシ基である、アルケニル化MQ樹脂である。アルケニル基は、シクロヘキセニル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、又はヘキセニル基であり得る。好ましくは、アルケニル基はビニル基又はヘキセニル基である。アルキル基は、1～6個の炭素原子を有する任意のアルキル基であってもよく、好ましくはメチル基である。Q基、すなわち  $SiO_{4/2}$  及びM基は、任意の適切な比率で存在し得る。

【0055】

アルケニル化ポリジオルガノシロキサン (ii) は、式  $R_2SiO_{2/2}$  (式中、R基はそれぞれ、炭素数1～6を有するアルキル基であるか、或いは式中、一方のR基は炭素数1～6を有するアルキル基であり、他方のR基は炭素数1～6を有するアルケニル基、好ましくはビニル又はヘキシルである) の単位を含有するアルケニルジアルキルシリル末端ポリジオルガノシロキサンである。

10

【0056】

第一級アルケン (iii) は、炭素数10～30を含有する任意の第一級アルケン (例えば、テトラデセン及びオクタデセン) であり得る。

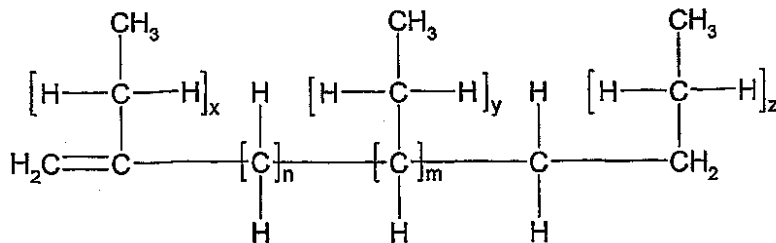
【0057】

分岐アルケン (iv) は、下記式：

【0058】

【化4】

20



【0059】

(式中、メチレン基の数n及び分岐アルキル基の数mは、鎖中に無作為に分布され、n及びmはそれぞれ独立して、0又は1～20であり、x、y及びzはそれぞれ独立して、1～12である) の組成物である。好ましくは、アルケン中の炭素原子の総数は、少なくとも20であるべきである。シリコン剥離改質剤は好ましくは、25～85重量パーセントの分岐シロキサンを含有し、100パーセントに対する残部は、構成成分 (ii) ～ (iv) の1つ又は複数である。

30

【0060】

本発明によるシリコン剥離改質剤は、本発明によるシリコン剥離コーティング組成物へ組み込まれてもよく、或いは、本発明によるシリコン剥離改質剤は、アルケニル化ポリオルガノシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン架橋剤及び有効量のヒドロシリル化触媒を含有する任意の現行の技術水準のシリコン剥離コーティング組成物へ組み込まれてもよい。

40

【実施例】

【0061】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するために記載される。以下の実施例は、本発明のトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ (ジメチルシロキサン - シリケート) 共重合体を使用する結果として提供される剥離プロファイルの改善及びチャター又はジピネスの低減を確定するために実施される評価に関する。

【0062】

(実施例A)

(方法1) - 混合トリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ (ジメチルシロキサ

50

## ン - シリケート) 共重合体の調製

反応容器に、表 A で示される量の構造  $[(\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_4(\text{SiO}_{4/2})]$  を有するテトラキス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン  $\text{D}_4$ 、テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン及び 10 ppm の水酸化ポリアミノホスフェニウム触媒を充填した。反応混合物を温度 150 で 1 時間攪拌した。混合物を冷却して、5 ppm のビス - トリメチルシリルハイドロジェンホスフェートを添加して、触媒を中和した。反応混合物をカートリッジフィルタに通して濾過して、反応混合物を温度約 200 及び圧力 0.8 mmHg でストリッピングさせた。最終生成物は、その粘度を測定することにより分析し、構造決定は、核磁気共鳴 (NMR) 及び近赤外線 (NIR) 分光法分析法により行われて、重合度 (DP) 及びビニル含有量パーセントが理論に合致することを確認した。これらの手順に基づき、ポリマーの範囲を作り、表 A に示した。

【0063】

【表 1】

表 A - 方法 1 により調製されるトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン - シリケート) 共重合体

実施例	末端ブロッカー グラム	グラム $\text{D}_4$ 環状	粘度 mPa·S	ポリマー DP、トリ メチルシリル%	実際の%、w/w w ビニル
1	A(48.2) B(7.6)	1944	275	200 DP 15%	0.60
2	A(45.4) B(10.1)	1944	300	200 DP 20%	0.56
3	A(62.7) B(9.8)	1261	100	100 DP 15%	1.10
4	A(51.5) B(19.7)	1262	100	100 DP 30%	0.91
比較ポリマー A	A(21.6)	592	189	159 DP	0.88
比較ポリマー B	A(21.6)	370	101	99 DP	1.38

【0064】

(実施例 B)

(方法 2) - トリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン - シリケート) 共重合体の調製

反応容器に、表 B で示される量の構造  $[(\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_4(\text{SiO}_{4/2})]$  を有するテトラキス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、直鎖状トリメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン)ポリマー及び 10 ppm の水酸化ポリアミノホスフェニウム触媒を充填した。反応混合物を温度 150 で 1 時間攪拌した。混合物を冷却して、5 ppm のビス - トリメチルシリルハイドロジェンホスフェートを添加して、触媒を中和した。反応混合物をカートリッジフィルタに通して濾過して、反応混合物を温度約 150 及び圧力 40 ミリバールで 2 時間ストリッピングさせた。最終生成物は、その粘度を測定することにより分析し、構造決定は、NMR 及び NIR により行われて、DP 及びビニル含有量パーセントが理論に合致することを確認した。これらの手順に基づき、ポリマーの範囲を作り、表 B に示した。

【0065】

【表 2】

表B—方法2により調製されるトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体

実施例	末端ブロッカー グラム	グラムD <sub>4</sub> 環状	粘度(mPa・S)	ポリマーDP、トリメチルシリル%	実際の%、w/wビニル
実施例5	A(479) C(546)	14338	156	138 DP 14% Me	0.75
実施例6	A(734) C(1046)	14060	98	102 DP 19% Me	1.06
実施例7	A(104.9) D(13.9)	3383	203	166 DP 15% Me	0.72
実施例8	A(98.7) D(18.5)	3382	196	164 DP 20% Me	0.69
実施例9	A(70.7) D(18.5)	3364	359	240 DP 10% Me	0.54
実施例10	A(66.8) D(8.8)	3364	386	253 DP 15% Me	0.48
実施例11	A(62.8) D(11.3)	33643	404	252 DP 20% Me	0.45
実施例12	A(56.8) D(7.5)	3436	513	296 DP 15% Me	0.41
実施例13	A(53.5) D(10.1)	3437	572	309 DP 20% Me	0.37

## 【0066】

表A及び表Bでは、末端ブロッカーAは、テトラキス(ビニルジメチルシロキシ)シランであり、末端ブロッカーBは、テトラキス(トリメチルシロキシ)シランであり、末端ブロッカーCは、粘度10センチストークスを有するトリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン流体であり、末端ブロッカーDは、ヘキサメチルジシロキサンであった。粘度測定は、ブルックフィールドLVT回転粘度計を用いて行った。

## 【0067】

ケイ素29核磁気分光法(<sup>29</sup>Si NMR)データは、重水素化クロロホルム溶媒を使用してVarian Mercury 300機器で収集した。この確定は、5mmの切換可能なPFGプローブを使用して、ゲート付きデカップルドパルス配列を用いて緩和遅延60秒で行った。場合によっては、代替法として、上記確定は、緩和試薬としての0.03M Cr(acac)<sub>3</sub>及び定量条件を保証するためのゲート付きデカップリングを用いて、Nalorac 16mmケイ素非含有Pulsetune(登録商標)プローブを有するMercury 400機器を使用して行った。機器はともに、90度パルス幅を使用し、Mercury 400機器は、12秒の緩和遅延を使用した。

## 【0068】

ビニルのパーセントは、Nicoletフーリエ変換近赤外分光法機器を使用して測定した。ビニルレベルは、ガラスバイアル中で30でサンプルを調整すること、解像度8cm<sup>-1</sup>、60回スキャン及び透明なビームバックグラウンドを使用してサンプルをスキャンすること、続く定量化により確定された。

## 【0069】

(実施例14)  
性能評価

以下の実施例は、上記で調製されるトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体を使用することにより得られる硬化性能と、トリメチルシロキシ末端ブロッキングを有さないポリマーを使用することにより得られる硬化性能との間の比較を提供する。これらの実施例では、各組成物は、UPK Kymmene Corporation ADS, Helsinki, Finlandにより製造されるグラシン紙上に塗布した。紙は、5

9 g / m<sup>2</sup> の T e r v a s a a r i H o n e y 53 グラシン紙から構成した。可動式ウェブを伴うパイロットコーターを使用した。速度は、炉中で2秒の滞留時間を提供するように選択した。得られたコーティングは、様々なウェブ温度で硬化させた。各シリコーンベースの剥離コーティング組成物は、表Cに示されるようなポリマーを含有し、40 ppmの白金触媒、S i H基を含有するホモポリマー架橋剤 ( X L A ) とブレンドされ、S i H : V i 比 1 . 8 を提供するのに十分な量の架橋剤を使用した。配合物はまた、0 . 2 重量パーセントのジアリルマレエートを含有した。

【 0 0 7 0 】

得られたコーティングの硬化特性は、マイグレーション、しみ及び指こすり落ちに関して評価した。マイグレーションは、自己離層試験において、硬化剥離コーティング上に一片の接着剤、即ち S e l l o t a p e ( 登録商標 ) を配置させること、その除去後にコーティングが接着テープへ移動したかどうかを確定することにより測定した。しみは、硬化コーティング上に手の指を押し付けること、及びしみの形態で残された任意の可視的な痕跡が存在するかどうかを確定することにより測定した。指こすり落ちは、紙上に堅固に手の指を前後に 1 0 サイクルこすること、及びコーティングのいずれかが損傷又は剥がされたかどうかを確定することにより測定した。N / N / N は、マイグレーションなし / しみなし / こすり落ちなしであったことを意味する。

【 0 0 7 1 】

コーティングの硬化特性は、それらの硬化後にコーティング中の抽出可能物のパーセントを測定することによりさらに評価した。これは、まず、Oxford Instruments PLC (Oxon, United Kingdom) 製の L a b X 3 0 0 0 X 線蛍光分光計を使用して、x 線蛍光により硬化コーティングを有する基材の標準サイズのサンプルのコーティング重量を確定することにより実施した。続いて、コーティングされたサンプルを、メチルイソブチルケトン溶媒の溶液の中に入れて、コーティングマトリックスへと架橋されなかったか、或いは基材へ接着されなかった任意の未反応のシロキサンを抽出した。既定期間後に、サンプルを溶媒から取り出して、乾燥させて、再度秤量した。

【 0 0 7 2 】

表Cに示される抽出可能物のパーセントは、未反応シリコーンがコーティングから除去された後の重量損失パーセントである。ある特定の範囲内で、本発明のトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ (ジメチルシロキサン - シリケート) 共重合体は、5 パーセント未満の抽出可能物のデータを提供することに留意すべきである。しかしながら、適正な硬化を達成するためには、トリメチル末端基のレベルは、共重合体中の全ての末端基に対して約 2.5 モルパーセント以下で維持されなくてはならない。表Cで見られるように、このレベルを超えると、5 パーセントを超える量の抽出可能物が生じる可能性が高い。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表C—硬化に対するポリマー型及び温度の影響並びに抽出可能物のレベル		140°C		150°C		160°C	
		硬化	抽出可能物%	抽出可能物%	抽出可能物%	抽出可能物%	抽出可能物%
ポリマー							
比較ポリマーA		NNN	2.1	NNN	1.6	NNN	1.3
実施例5 138 DP 14% Me		NNN	4.6	NNN	4.2	NNN	3.6
実施例6 102 DP 19% Me		NNN	4.5	NNN	4.0	NNN	3.8
実施例4 100 DP 30% Me		MNN	8.5	sMNN	7.6	sMNN	7.1

## 【0074】

表Cでは、MNNは、マイグレーションあり、しみなし及びこすり落ちなしを意味し、sMNNは、わずかなマイグレーションあり、しみなし及び擦り落ちなしを意味し、N/N/Nは、マイグレーションなし/しみなし/こすり落ちなしであったことを意味する。

## 【0075】

(実施例15)

以下の実施例は、トリメチルシロキシ末端ブロッキングを有さないポリマーに対する上記で調製されるトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体を含む剥離コーティングの初期固着の変動を実証するために実施した。各組成物は、可動式ウェブを伴うパイロットコーターを使用して、実施例14で上述したグラシン紙上に塗布した。速度は、炉中で2秒の滞留時間を提供するように選択した。得られたコーティングは、様々なウェブ温度で硬化させた。各シリコンベース

の剥離コーティング組成物は、表 D に示されるポリマーを含有し、それは、100 ppm の白金触媒、SiH 基を含有するコポリマー架橋剤 (XLC) 及び SiH : Vi 比 1 : 8 を提供するのに十分な量の架橋剤とブレンドされていた。配合物はまた、0.2 重量パーセントのジアリルマレエートを含有した。

【0076】

コーティングの固着又は接着は、指こすり落ち法により評価した。こすり落ちは、紙上に堅固に手の指を前後に 10 サイクルこすること、及びコーティングのいずれかが損傷又は剥がされたかどうかを確定することにより測定した。これらの結果を表 D に示す。

【0077】

【表 4】

10

表 D—初期こすり落ちに対するポリマー型の影響

ポリマー	140°C	150°C	160°C
	硬化	硬化	硬化
比較ポリマー A	NNGRO	NNGRO	NNGRO
実施例 5 138 DP 14% Me	NNN	NNN	NNN

【0078】

表 D では、NNGRO は、マイグレーションなし、しみなし、全体的なこすり落ちを意味する。N / N / N は、マイグレーションなし / しみなし / こすり落ちなしであったことを意味する。

20

【0079】

実施例 16

以下の実施例は、非コロナ処理ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (36 ミクロン) 上での長期間にわたる様々な硬化剥離コーティングの遅延固着又は接着の変動を示すために行われた。各シリコンベースの剥離コーティング組成物は、表 E に示されるポリマーを含有し、それは、120 ppm の白金触媒と、1.6 重量パーセントの SiH 基 (H として) を含有するホモポリマー架橋剤 (XLD) と、トリメチルシリル及びビニルジメチルシリル官能性を有する 75 重量パーセントの MQ 樹脂から構成され、オレフィン混合物中に分散され且つ粘度約 500 センチポアズ及びビニル含有量 2.2 重量パーセントを有する剥離改質剤とブレンドされていた。SiH : Vi 比 2 : 6 を提供するのに十分な量の架橋剤が添加された。配合物はまた、0.6 重量パーセントのエチニルシクロヘキサノール (ETCH) を含有した。

30

【0080】

系を 150 で硬化させて、滞留時間 2.4 秒を選択した。続いて、サンプルは、60 ミクロンギャップ塗布機で塗布される粘着付与アクリル系エマルジョン接着剤組成物を使用して、硬化後 2 時間以内に接着剤コーティングして、熱対流炉中で 120 で 30 秒間硬化させた。続いて、サンプルは、標準的なベラム紙を貼合せた。貼合せ物を、室温及び相対湿度 (RH) およそ 50 パーセントで、2 つの 10 kg 重量下で維持した。遅延こすり落ちの試験は、経時的に定期的に行って、ポリエチレンテレフタレートフィルム上でのシリコン固着の効率を評価した。遅延こすり落ちを評価するための試験は、実施例 14 で記載した指試験である。

40

【0081】

【表 5】

表E—遅延こすり落ちに対するポリマー型の影響

ポリマー	初期	1日	3日間	7日間	15日間	1ヶ月
	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
比較ポリマーA	NNN	vsRO	RO	GRO	GRO	GRO
比較ポリマーB	NNN	sRO	GRO	GRO	GRO	GRO
実施例1	NNN	NNN	NNN	vsRO	RO	RO
実施例2	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN	sRO
実施例3	NNN	NNN	vsRO	sRO	RO	RO

10

## 【0082】

表Eでは、vsROは、非常にわずかなこすり落ちを意味し、sROは、わずかなこすり落ちを意味し、ROは、こすり落ちを意味し、GROは、全体的なこすり落ちを意味し、N/N/Nは、マイグレーションなし/しみなし/こすり落ちなしを意味する。

## 【0083】

剥離性能試験はまた、ホットメルト接着剤及び水性アクリル系接着剤で調製される貼合せ物からの離層により行われた。貼合わされた紙は、それぞれ1日、7日及び15日間熟成させて、一連の剥離速度にわたって剥離力値を確定した。貼合せ物は、温度70℃で2つの10kg重量下で熟成させて、シリコンベースのコーティング上での接着剤の緊密な湿潤を確実にした。離層は、様々な速度で、(i) Instrumentors Inc. (Strongsville, Ohio)製のモデルZPE-1000高速剥離試験器、又は(ii) Lloyd Instruments (Hampshire, United Kingdom)製のモデルLRX低速剥離速度試験器を用いて実施した。これらの配合物は表Fに示し、結果は表G～Iに示す。本発明のトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体、即ち浴3、5及び7は、トリメチルシロキシ末端ブロックされた基を有さない類似の分岐シロキサン構造、即ち浴2、4及び6と比較して、高速でより低い剥離力を提供する。

20

## 【0084】

ジピネスを予測する方法は、Finat試験法3(FTM3)のような低剥離速度での剥離力の測定により行われた。これは、0.3m/分で測定される剥離力ダイアグラム上で視覚的にジピネスのレベルを評価することから構成されていた。レベルは、ジピネスなし、低ジピネス、中ジピネス及び高ジピネス間に及ぶ値として報告された。初期ピークスパイクの値はまた、Finat試験法(FTM4)に記載されるようなより高い離層速度(例えば、10m/分又は100m/分で)での剥離力の測定により記録された。剥離測定中、初期スパイクが観察された後に、剥離力は一定力へ下がる。初期スパイク力と平均値力との間の関係は、コーティングが高速度離層プロセスで使用される場合に、初期スパイク強度が高いか、中程度であるか、或いは低いかどうかの目安を提供する。

30

## 【0085】

浴3、5及び7の性能評価により、本発明のトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体は、トリメチル末端キャッピングが25モルパーセント以下である場合に、全体的に優れた均衡の剥離コーティング特性を有したことが示される。良好な硬化、初期固着及びこすり落ち抵抗が達成され、同時に、ジピネス挙動は低部類であった。

40

## 【0086】

【表 6】

表F-浴配合		1	2	3	4	5	6	7
浴								
ポリマー		比較ポリマーC	比較ポリマーA	実施例5	比較ポリマーB	実施例6	比較ポリマーB	実施例6
剥離改質剤		A	A	A	なし	なし	A	A
ビニルレベリング剥離改質剤		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
架橋剤		XLA	XLB	XLB	XLA	XLB	XLB	XLB
所望のSiH:SiVi		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
配合、グラム								
ポリマー		300	300	300	300	300	300	300
剥離改質剤		51	51	51			51	51
触媒		7.03	1.41	1.41	2.81	2.81	2.81	2.81
架橋剤		19.74	81.43	71	18.69	14.40	113.84	92.96

【0087】

実施例及び表において上記で言及した材料、組成物及び成分の詳細を以下に示す：

(i) 比較ポリマーAは、粘度185センチストークス及びビニル含有量0.9重量パーセントを有するビニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体であった。

(ii) 比較ポリマーBは、粘度110センチストークス及びビニル含有量1.4重量パ

10

20

30

40

50

ーセントを有するビニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)共重合体であった。

(iii) 比較ポリマーCは、粘度250センチストークス及びビニル含有量1.1重量パーセントを有するビニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチル, メチルビニルシロキサン)共重合体であった。

(iv) 架橋剤XLAは、SiH(Hとして)含有量1.5重量パーセントを有するトリメチルシロキシ末端ポリメチルハイドロジェンシロキサン流体であった。

(v) 架橋剤XLBは、SiH(Hとして)含有量0.3重量パーセントを有する環状メチルハイドロジェンジメチルシロキサンヒドロカルボニル共重合体流体であり、Dow Corning Corporation, Midland, Michiganから市販されている商品であった。

(vi) 架橋剤XLCは、SiH含有量1.0重量パーセントを有するトリメチルシロキシ末端ジメチルメチルハイドロジェン共重合体であった。

(vii) 架橋剤XLDは、SiH(Hとして)含有量1.6重量パーセントを有し、且つXLAよりも高い分子量を有するトリメチルシロキシ末端ポリメチルハイドロジェンシロキサン流体であった。

(viii) 改質剤Aは、トリメチルシリル及びビニルジメチルシリル官能性を含有する45重量パーセントのMQ樹脂から構成され、ビニルジメチルシリル末端ポリ(ジメチルシロキサン)ポリマー中に分散され、粘度約800センチポアズを有し且つ2.2重量パーセントのビニルを含有する剥離改質剤配合物であった。

(ix) 使用される阻害剤(複数可)は、ジアリルマレエート、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)マレエート又はエチニルシクロヘキサノールであった。

(x) 触媒は、1,3-ジエチニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンから構成されるビニルポリマー希釈白金錯体であり、そこでは白金のレベルは、約5200ppmである。

(xi) アクリル系接着剤エマルジョンは、市販の粘着付与乳化アクリル系接着剤組成物であった。

(xii) ホットメルト接着剤は、市販のスチレン-ブタジエンベースのホットメルト接着剤組成物であった。

【0088】

【表7】

表G-粘着付与エマルジョン水系接着剤を貼合せたライナ。剥離力(RF)は、1日後に室温で測定した。

浴	Ext, %	0.3m/分でのRF	10m/分でのRF	100m/分でのRF	300m/分でのRF
浴1	2.8	7.4	14.6	24.6	37.1
浴2	1.9	6.7	17.7	54.0	75.4
浴	4.7	6.1	12.1	44.1	63.2
浴4	1.7	7.4	12.0	24.6	33.1
浴5	4.3	7.5	10.7	22.3	31.9
浴6	1.8	7.7	13.3	49.2	61.1
浴7	4.9	6.5	12.1	39.9	53.1

【0089】

【表 8】

表Hーホットメルト接着剤で乾式貼合わせして、且つ1日後に70℃で測定した剥離力

	硬化	0.3m/ 分のRF	10m/ 分のRF	100m/ 分のRF	300m/ 分のRF	ジピネス 評価(0. 3m/分)	初期スパ イク強度 (10m/ 分)
浴1	NNN	6.9	5.9	14.2	16.1	中	中
浴2	NNN	3.4	8.6	34.1	47.5	低	低
浴3	NNN	3.5	1.9	32.5	34.9	低	低
浴4	NNN	5.0	5.3	10.7	13.3	低	低
浴5	NNN	1.4	5.4	11.7	13.8	低	低
浴6	NNN	3.6	7.6	30.4	34.9	低	低
浴7	NNN	1.9	10.3	23.3	26.1	低	低

10

【0090】

【表 9】

表Iーホットメルト接着剤で乾式貼合わせして、且つ2週後に70℃で測定した剥離力

	0.3m/ 分のRF	10m/ 分のRF	100m/ 分のRF	RF at 300m/ 分	ジピネス 評価(0. 3m/分)	初期スパ イク強度 (10m/ 分)
浴1	57.5	13.5	19.4	21.8	高	高
浴2	10.2	13.1	37.1	52.0	低	低
浴3	11.5	16.6	40.1	45.7	低	低
浴4	54.7	12.8	15.9	18.3	高	高
浴5	25.9	12.9	18.2	19.4	中	中
浴6	18.8	15.4	28.2	35.7	低	低
浴7	22.9	23.2	34.1	34.8	低	低

20

【0091】

本発明の本質的な特徴を逸脱することなく、本明細書中に記載する化合物、組成物及び方法において他の変更がなされてもよい。本明細書中で具体的に示される本発明の実施形態は、単なる例示であり、添付の特許請求の範囲で定義される場合を除いて、本発明の範囲に対する限定であると意図されない。

30

---

フロントページの続き

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 クレイ、スティーブン・エドワード

イギリス国、ヴェイル・オブ・グラモーガン・シーエフ64・5ティエイチ、サリー、マインヘッド・アヴェニュー 18

(72)発明者 リッチ、デイヴィド

イギリス国、ヴェイル・オブ・グラモーガン・シーエフ62・5エイエヌ、パリー、ザ・ウォーターフロント、ヒョール・グェンドライン 2

(72)発明者 ティボー、マルク

ベルギー国、7160 ゴダールヴィル、リュ・デストレ 15

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2001-064390(JP,A)

特開平07-252360(JP,A)

特開平03-002270(JP,A)

特開平09-003196(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00-77/62