

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6511581号

(P6511581)

(45) 発行日 令和1年5月15日 (2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月12日 (2019.4.12)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 G 77/38	(2006.01)	C O 8 G 77/38	
C O 8 F 299/08	(2006.01)	C O 8 F 299/08	
C O 8 G 59/17	(2006.01)	C O 8 G 59/17	
C O 8 J 3/28	(2006.01)	C O 8 J 3/28	C F H
C O 9 D 183/07	(2006.01)	C O 9 D 183/07	

請求項の数 14 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2018-500479 (P2018-500479)	(73) 特許権者	507421304
(86) (22) 出願日	平成28年7月5日 (2016.7.5)		エルケム・シリコンズ・フランス・エス
(65) 公表番号	特表2018-521188 (P2018-521188A)		アエス
(43) 公表日	平成30年8月2日 (2018.8.2)		E L K E M S I L I C O N E S F r a
(86) 国際出願番号	PCT/FR2016/000114		n c e S A S
(87) 国際公開番号	W02017/005993		フランス国、エフー69003・リヨン、
(87) 国際公開日	平成29年1月12日 (2017.1.12)		アブニユ・ジヨルジュ・ポンビドー・21
審査請求日	平成30年3月2日 (2018.3.2)	(74) 代理人	110000523
(31) 優先権主張番号	1501425		アクシス国際特許業務法人
(32) 優先日	平成27年7月6日 (2015.7.6)	(72) 発明者	クリスチャン・マリベルニー
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国69690サン・ジュリアン・
			シュール・ビポスト、ラ・ビゴーディエール
		審査官	佐久 敬
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレート官能基を有するオルガノポリシロキサンの製造方法

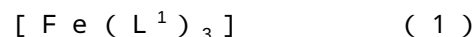
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ) アクリレート基を少なくとも 1 個含むオルガノポリシロキサン A の製造方法であって、次の工程：

a) 50 ~ 140 の範囲において、

- ・エポキシ基を少なくとも 1 個含む少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B と、
- ・アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物とを、
- ・酸化状態 (III) の鉄の錯体である下記の式 (1)：



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラートアニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の触媒 C；及び

- ・少なくとも 1 種の溶媒：

の存在下で

反応させる工程；並びに

b) 得られた生成物のオルガノポリシロキサン A 又はオルガノポリシロキサン A を主として含有する混合物を単離する工程：

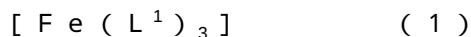
を含む、前記方法。

【請求項 2】

10

20

前記触媒 C が下記の式 (1) :



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の酸化状態 (III) の鉄の錯体である、請求項 1 に記載の方法。

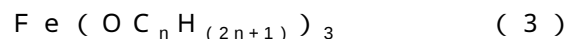
【請求項 3】

前記触媒 C が、式 (1) において記号 L^1 が 1 ~ 40 個の炭素原子を有するカルボキシレートアニオンの群から選択される同一であっても異なってもよいリガンドである鉄 (III) カルボン酸塩である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

10

前記触媒 C が下記の式 (3) :



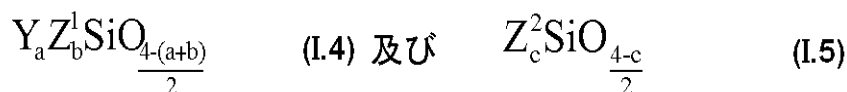
(ここで、n は 2 ~ 6 の範囲である。)

の鉄 (III) アルコキシドである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記オルガノポリシロキサン B が下記の式を有するシロキシル単位 (I . 4) 及び (I . 5) :

【化 1】



20

(ここで、a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり、

c は 1、2 又は 3 であり、

記号 Y は同一であっても異なってもよく、エポキシ基を含み且つ 1 個以上のヘテロ原子も随意に含む炭化水素系基を表し；

記号 Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基を表す)

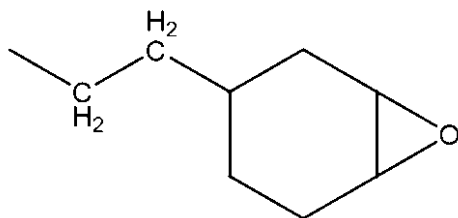
を含み、且つ、該オルガノポリシロキサン B が 1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素原子を含み且つシロキシル単位 (I . 4) を少なくとも 1 個含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

30

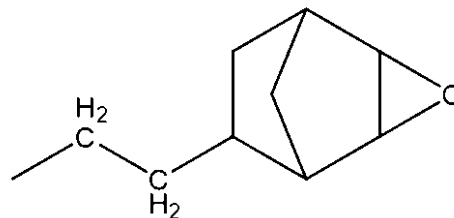
【請求項 6】

前記シロキシル単位 (I . 4) において記号 Y が下記の式を有する炭化水素系基 (R - 1) ~ (R - 6) より成る群から選択される、請求項 5 に記載の方法。

【化 2】

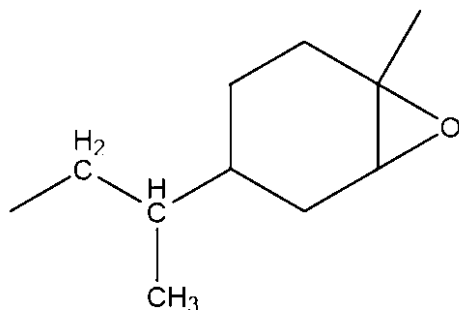


(R-1)

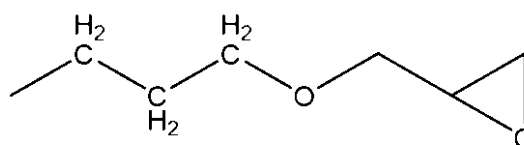


(R-2)

10

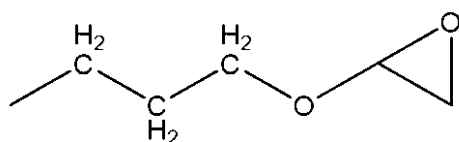


(R-3)

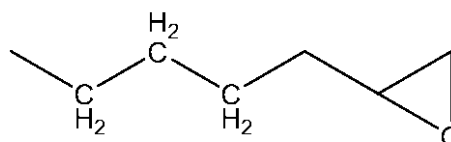


(R-4)

20



(R-5)



(R-6)

【請求項 7】

前記オルガノポリシロキサン B がエポキシ基を含む炭化水素系基 Y を 1 ~ 6 0 重量% 含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 8】

工程 a) における溶媒が 2 ~ 6 個の炭素原子を有する第 1 アルコールである溶媒 S 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 a) をメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン及びそれらの混合物より成る群から選択される第 2 の溶媒 S 2 の存在下で実施する、請求項 8 に記載の方法。

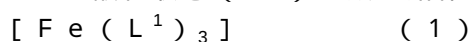
【請求項 10】

a . エポキシ官能基を少なくとも 1 個含む少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B

40

b . アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物、

c . 酸化状態 (III) の鉄の錯体である下記の式 (1) :



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラートアニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の触媒 C、及び

d . 少なくとも 1 種の溶媒

を含み、20 の温度で貯蔵した時に安定な組成物 X。

50

【請求項 1 1】

基材上にコーティングを製造する方法であって、

a . 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法に従ってオルガノポリシロキサン A を製造する工程；

b . このオルガノポリシロキサン A に

i . 光開始剤、及び

ii . 随意としての 1 種以上の添加剤

を加えることによってラジカル架橋性シリコーン組成物 W を製造する工程；

c) 前記組成物 W を基材上に適用する工程；並びに

d) 前記組成物 W を放射線に曝露することによって架橋させる工程；

を含む、前記方法。

10

【請求項 1 2】

前記放射線が紫外線である、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記架橋工程 d) を 4 0 ~ 1 0 0 の範囲の温度において実施する、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記基材が布帛、紙、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン又は不織ガラス繊維から作られたものである、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、(メタ)アクリレート基、好ましくはアクリレート基で官能化されたオルガノポリシロキサンの製造方法に関する。明細書全体を通じて、(メタ)アクリレート基には、アクリレート基、メタアクリレート基又はそれら 2 つの混合物が含まれるものと理解されたい。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

これらの(メタ)アクリレート官能基は、鎖中又は鎖末端に存在していてよい Si - C 結合によってポリシロキサン鎖に結合した炭化水素系基中に存在する。これらの(メタ)アクリル酸エステル官能基は、重付加重合メカニズムに従って化学線及び/又は熱による活性化の下でのラジカル法によって反応させることができる。

30

【0 0 0 3】

これらの(メタ)アクリレート官能基含有オルガノポリシロキサンは、エラストマーを製造するためのラジカル架橋性シリコーン組成物中に広く用いられており、これは、布帛(textile)や紙、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリウレタン、不織ガラス繊維から作られた可撓性支持体上に薄い層として随意にコーティングすることができる。

40

【0 0 0 4】

可撓性支持体上のシリコーン配合物のコーティングは、数多くの用途に向けられる。例えば、可撓性支持体が布帛である場合には防水特性が目指され、該支持体が紙又は PVC や PET タイプのポリマーである場合には通常剥離特性が求められる。

【0 0 0 5】

剥離コーティングは、通常は他の材料に対して粘着性である表面や材料が他の材料に粘着しないようにすることが必要な多くの用途において、有用である。例えば、シリコーン組成物は、紙用の剥離コーティングとして用いられ、粘着性を失うことなく容易に剥離させることができる粘着性部材(これらの部材は、ラベルや化粧板、転写テープ等のための感圧粘着剤であることができる)と組み合わせることができる。このタイプの紙、ポリエ

50

チレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びその他の支持体に適用されるシリコン系の剥離コーティング（即ち、シリコンをベースとする剥離コーティング）はまた、食品用途用の製品、特に産業包装の分野における剥離性表面としても、有用である。

【 0 0 0 6 】

従って、これらの（メタ）アクリレート官能基を含むオルガノポリシロキサンには以前から大いに関心が寄せられており、それらの製造は先行技術文献に報告された様々な方法で検討することができる。

【 0 0 0 7 】

これらの（メタ）アクリレート官能基を含むオルガノポリシロキサンは、クロム系触媒（即ちクロムをベースとする触媒。以下同様。）の存在下におけるエポキシ基で官能化されたオルガノポリシロキサンと（メタ）アクリル酸との間の反応によって工業的に得られることが知られている。（メタ）アクリル酸は、エポキシ基と反応して、ビシナル位置にヒドロキシル基含む（メタ）アクリル酸モノエステルを生成する。この反応は例えば"Makromol. Chem., RAPID COMMUN. 7, 703-707 (1986)"に記載されており、この文献では、鎖末端にエポキシ官能基を持つオルガノポリシロキサンをクロムジイソプロピルサリチレート
10
の存在下でメタクリル酸と反応させて α , ω -ビス（メタクリレート）置換オルガノポリシロキサンを生成させている。また、欧州特許公開第1276825B1号公報には、酢酸クロム（III）の存在下でのエポキシ官能基を持つオルガノポリシロキサンとアクリル酸との反応によるアクリレート官能基を含むオルガノポリシロキサンの調製が教示されている。これら2つのクロム系触媒及びクロム（III）塩は一般的に、潜在的に発癌性がある
20
と考えられているクロム（VI）を含有することがあるという欠点を有する。従って、Cr（III）並みに有効でありしかし毒性の問題を示さない触媒を見出すことが必要である。これらのCr（VI）の痕跡は、アクリレート官能基を含むオルガノポリシロキサンを用いるすべての用途において、見出され得る。このことは、剥離コーティングが食料品と接触するすべての用途にとって、さらにより一層重大な問題である。

【 0 0 0 8 】

エポキシ基官能化オルガノポリシロキサンと（メタ）アクリル酸との間のこの反応を触媒する別のタイプの触媒が知られている。米国特許第4908274号、同第4293678号、同第4558082号の各明細書並びに欧州特許公開第0269114号公報には、アミン類（トリブチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン）、テトラ
30
メチルグアニジン、スルホン酸誘導体、トリフルオロ酢酸又はモルホリン及びその誘導体）等の有機触媒を使用することが教示されている。例えば、1,4-ジアザビスクロ（2,2,2）オクタンのような環状ジアミンが、この反应用の触媒として広く例示されている。しかしながら、実施例を読むと、非常に長い反応時間（約30時間）にも拘わらず、反応収率は定量的ではないことがわかる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 欧州特許公開第1276825B1号公報

【 特許文献 2 】 米国特許第4908274号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第4293678号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第4558082号明細書

【 特許文献 5 】 欧州特許公開第0269114号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 非特許文献 1 】 Makromol. Chem., RAPID COMMUN. 7, 703-707 (1986)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

この状況において、本発明の1つの本質的な目的は、毒性の触媒や毒性物質に容易に転

10

20

30

40

50

化し得る触媒を使用せずに、特にクロム系触媒を含有せずに、(メタ)アクリレート基で官能化されたオルガノポリシロキサンを製造するための方法を開発することにある。

【0012】

本発明の別の本質的な目的は、(メタ)アクリレート基で官能化されたオルガノポリシロキサンを工業的生産に適合する収率及び反応速度で製造するための方法を提供することにある。本発明の別の本質的な目的は、(メタ)アクリレート基で官能化されたオルガノポリシロキサンを製造するための方法であって、オルガノポリシロキサン鎖長が変化しない、即ちシロキサン結合の解裂及び再分布(鎖の短縮)をもたらす反応や架橋反応(鎖の延長)存在しないもの、例えばエポキシドとヒドロキシアクリレートのヒドロキシル官能基との間の副反応やエポキシドの重合が存在しないものを提供することにある。

10

【0013】

本発明の別の目的は、基材上にシリコンコーティングを製造するための方法を提供することにある。毒性の問題を何ら示さないコーティングされた基材を得ることが望まれる。

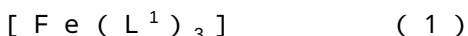
【課題を解決するための手段】

【0014】

とりわけこれらのすべての目的は、本発明によって達成される。本発明は、(メタ)アクリレート基を少なくとも1個含むオルガノポリシロキサンAの製造方法に関するものであり、この方法は、次の工程を含む：

- a) 50 ~ 140 の範囲、好ましくは70 ~ 130 の範囲の温度において、
- ・エポキシ基を少なくとも1個含む少なくとも1種のオルガノポリシロキサンBと、
- ・アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物とを、
- ・酸化状態(III)の鉄の錯体である下記の式(1)：

20



[ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラート(dicarbonylato)アニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す]

の触媒C；及び

- ・少なくとも1種の溶媒：

の存在下で

30

反応させる工程；並びに

- b) 得られた生成物のオルガノポリシロキサンA又はオルガノポリシロキサンAを主として含有する混合物を単離する工程。

【発明を実施するための形態】

【0015】

用語「オルガノポリシロキサンAを主として含有する混合物」は、オルガノポリシロキサンAを少なくとも85重量%、好ましくは少なくとも90重量%、さらにより一層好ましくは少なくとも95重量%含む混合物を意味するものとする。

【0016】

本発明に従う(メタ)アクリレート基を少なくとも1個含むオルガノポリシロキサンAの製造方法は、出発オルガノポリシロキサンBの鎖長を変化させることがないのと同時に、工業的生産に適合した収率及び反応速度を有するという利点を有する。さらに、この方法は、毒性の触媒や毒性物質に容易に転化し得る触媒を使用を用いないという利点を有し、特にこの方法はクロム系触媒を用いない。

40

【0017】

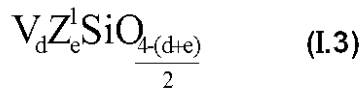
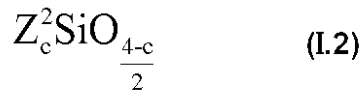
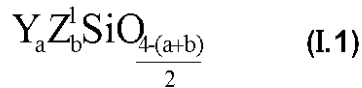
当業者であれば、所望の転化度を得るために、温度及び用いる触媒Cの濃度に応じて本発明に従う方法の工程a)の反応時間を調節することができよう。本発明の1つの好ましい実施形態に従えば、工程a)の温度が70 ~ 130 の範囲の時には、工程a)の期間は1 ~ 10時間の範囲である。

【0018】

50

本発明の方法によって得られるオルガノポリシロキサン A は、下記の式を有するシロキシル単位 (I. 2)、(I. 3) 及び随意としての (I. 1) :

【化 1】



10

[ここで、

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり、

c は 1、2 又は 3 であり、

d は 1 又は 2 であり、e は 0、1 又は 2 であり、d + e は 1、2 又は 3 であり、

記号 Y は同一であっても異なってもよく、エポキシ基を含み且つ酸素原子等の 1 個以上のヘテロ原子も随意に含む炭化水素系基 (即ち、炭化水素をベースとする基) を表し、この炭化水素系基 Y は好ましくは 2 ~ 20 個の炭素原子を有し、さらにより一層好ましくは Y はアルキルグリシジルエーテル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルキル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルケニル及びカルボン酸グリシジルエステルより成る群から選択され;

20

記号 Z¹ 及び Z² は同一であっても異なってもよく、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択され;

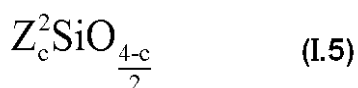
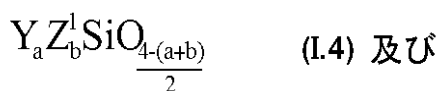
記号 V は同一であっても異なってもよく、(メタ) アクリレート基を含む炭化水素系基を表し、この炭化水素系基 V は好ましくは 5 ~ 23 個の炭素原子を有する] を含み、このオルガノポリシロキサン A は、1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素原子を含み且つシロキシル単位 (I. 3) を少なくとも 1 個含む。

30

【0019】

オルガノポリシロキサン B は、下記の式を有するシロキシル単位 (I. 4) 及び (I. 5) :

【化 2】



40

(ここで、a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり、

c は 1、2 又は 3 であり、

記号 Y は同一であっても異なってもよく、エポキシ基を含み且つ酸素原子等の 1 個以上のヘテロ原子も随意に含む炭化水素系基を表し、この炭化水素系基 Y は好ましくは 2 ~ 20 個の炭素原子を有し、さらにより一層好ましくは Y はアルキルグリシジルエーテル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルキル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアル

50

ケニル及びカルボン酸グリシジルエステルより成る群から選択され；

記号 Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、1～30個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基を表し、好ましくは1～8個の炭素原子を有するアルキル基及び6～12個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

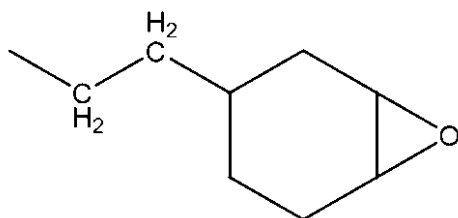
を含み、このオルガノポリシロキサンBは、1分子当たり少なくとも2個のケイ素原子を含み且つシロキシル単位(I.4)を少なくとも1個含む。

【0020】

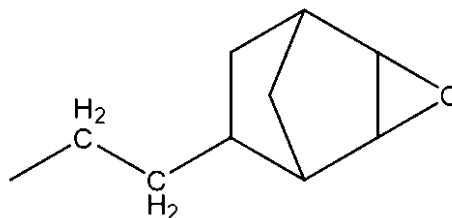
好ましくは、シロキシル単位(I.4)において記号Yは下記の式を有する炭化水素系基(R-1)～(R-6)より成る群から選択される。

10

【化3】

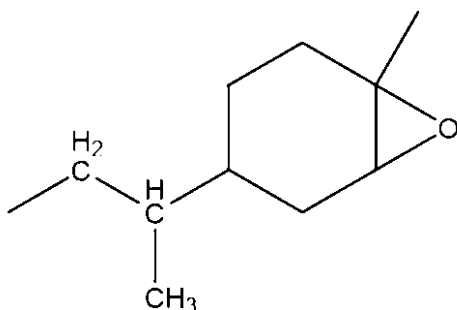


(R-1)

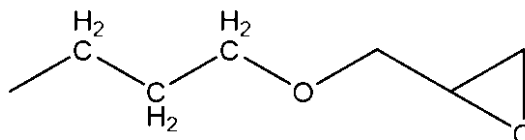


(R-2)

20

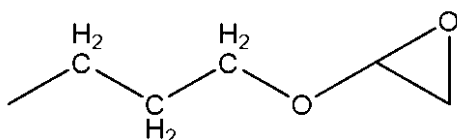


(R-3)

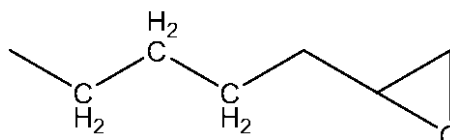


(R-4)

30



(R-5)



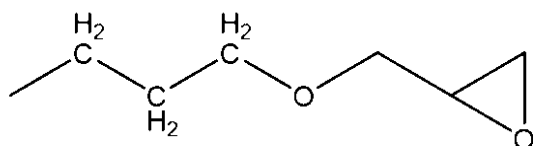
(R-6)

【0021】

1つの特に好ましい実施形態に従えば、シロキシル単位(I.4)において記号Yは次式を有する炭化水素系基(R-4)である。

40

【化4】



(R-4)

50

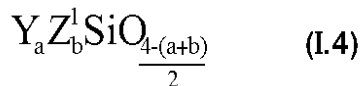
【 0 0 2 2 】

これらのオルガノポリシロキサン B は、線状、分岐状又は環状の構造を揺ることができ、それらの重合度は 2 ~ 5 0 0 0 の範囲、好ましくは 2 ~ 1 0 0 0 の範囲、さらにより一層好ましくは 2 ~ 5 0 0 の範囲である。

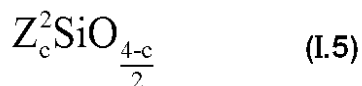
【 0 0 2 3 】

好ましくは、オルガノポリシロキサン B は線状の構造を有し、下記の式を有するシロキシル単位 (I . 4) 及び (I . 5) :

【 化 5 】



10



[ここで、

a は 1 又は 2 であり、 b は 0、1 又は 2 であり、 a + b は 2 又は 3 であり、

c は 2 又は 3 であり、

記号 Y は同一であっても異なってもよく、エポキシ基を含み且つ酸素原子等の 1 個以上のヘテロ原子も随意に含む炭化水素系基を表し、この炭化水素系基 Y は好ましくは 2 ~ 2 0 個の炭素原子を有し、さらにより一層好ましくは Y はアルキルグリシジルエーテル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルキル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルケニル及びカルボン酸グリシジルエステルより成る群から選択され；

20

記号 Z^1 及び Z^2 は同一であっても異なってもよく、1 ~ 3 0 個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ~ 1 2 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される]

を含み、このオルガノポリシロキサン B は、1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素原子を含み且つシロキシル単位 (I . 4) を少なくとも 1 個含む。

30

【 0 0 2 4 】

線状ポリマーである場合、オルガノポリシロキサン B はシロキシル単位 $Y_2 SiO_{2/2}$ 、 $Y Z^1 SiO_{2/2}$ 及び $Z^2 SiO_{2/2}$ より成る群から選択されるシロキシル単位「D」並びにシロキシル単位 $Y_3 SiO_{1/2}$ 、 $Y Z^1 SiO_{1/2}$ 、 $Y_2 Z^1 SiO_{1/2}$ 及び $Z^2 SiO_{1/2}$ より成る群から選択されるシロキシル単位「M」から本質的に成る。記号 Y、 Z^1 及び Z^2 は上記の通りである。

【 0 0 2 5 】

本発明の 1 つの好ましい実施形態に従えば、オルガノポリシロキサン B は、シロキシル単位 $Y Z^1 SiO_{2/2}$ 及び $Z^2 SiO_{2/2}$ より成る群から選択されるシロキシル単位「D」並びにシロキシル単位 $Y Z^1 SiO_{1/2}$ 及び $Z^2 SiO_{1/2}$ より成る群から選択されるシロキシル単位「M」から本質的に成る。記号 Y、 Z^1 及び Z^2 は上記の通りである。

40

【 0 0 2 6 】

オルガノポリシロキサン B は、Brookfieldタイプの応力制御型レオメーターを用いて 2 5 で測定して 1 ~ 1 0 0 0 0 0 m P a · s の範囲、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 0 0 m P a · s の範囲、さらにより一層好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 0 m P a · s の範囲の動的粘度を有する。

【 0 0 2 7 】

本発明の 1 つの好ましい実施形態に従えば、オルガノポリシロキサン B は、エポキシ基を含む炭化水素系基を少なくとも 1 個有するシロキシル単位 (I . 4) を 1 分子当たり 1 ~ 1 0 0 個含有する。より一層好ましい実施形態に従えば、オルガノポリシロキサン B は

50

、シロキシル単位 (I . 4) を 1 分子当たり 2 ～ 5 0 個含有する。

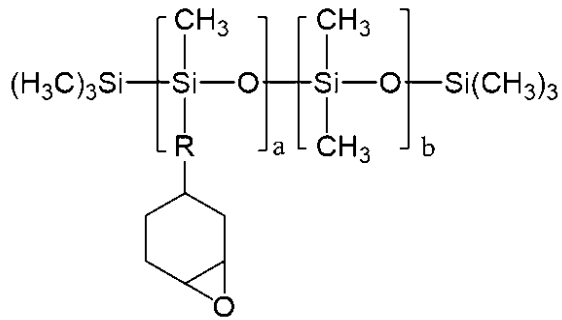
【 0 0 2 8 】

別の実施形態に従えば、オルガノポリシロキサン B は、エポキシ基を含む炭化水素系基 Y を 1 ～ 6 0 重量 %、好ましくは 1 ～ 3 0 重量 %、さらにより一層好ましくは 1 ～ 1 5 重量 % 含有する。

【 0 0 2 9 】

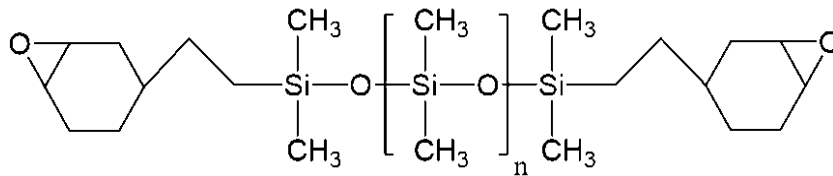
本発明に従う方法の 1 つの好ましい実施形態に従えば、オルガノポリシロキサン B は、下記の式 (B - 1) ～ (B - 4) の化合物から選択される。

【 化 6 】



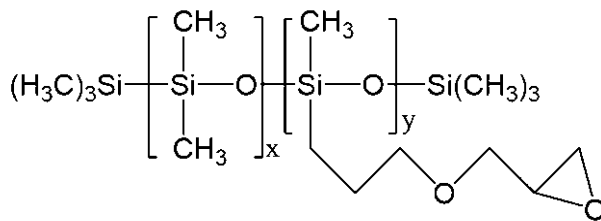
(B - 1) (ここで、 R は 2 ～ 5 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 a は 2 ～ 5 0 の範囲であり、 b は 2 0 ～ 4 0 0 の範囲である。)

【 化 7 】



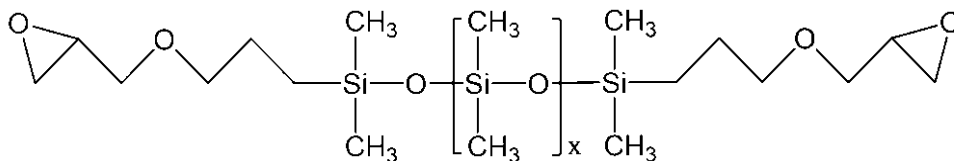
(B - 2) (ここで、 n は 0 ～ 2 5 0 の範囲である。)

【 化 8 】



(B - 3) (ここで、 x は 1 0 ～ 3 0 0 の範囲であり、 y は 2 ～ 3 0 の範囲である。)

【 化 9 】



(B - 4) (ここで、 x は 0 ～ 2 5 0 の範囲である。)

【 0 0 3 0 】

オルガノポリシロキサン A について検討される用途に応じて、オルガノポリシロキサン B のエポキシ官能基の完全な又は部分的な転化度を求めることができる。かくして、例えば粘着性変調剤として若しくは粘着促進剤として用いることができる、エポキシ官能基及び (メタ) アクリレート官能基を含むオルガノポリシロキサン A を得ること、又は例えばエラストマー製造用のラジカル架橋性シリコーン組成物の必須成分として用いられる、 (

10

20

30

40

50

メタ) アクリレート官能基のみを含むオルガノポリシロキサン A 若しくは (メタ) アクリレート官能基を本質的に含むオルガノポリシロキサン A を得ることが可能である。本方法において用いられる (メタ) アクリル酸とオルガノポリシロキサン B のエポキシ官能基との間のモル比 R は、それに応じて調節される。

【 0 0 3 1 】

本発明の 1 つの実施形態に従えば、この比 R は 0 . 1 ~ 1 0 の範囲、好ましくは 0 . 5 ~ 5 の範囲、さらにより一層好ましくは 0 . 5 ~ 2 の範囲である。

【 0 0 3 2 】

触媒 C は、下記の式 (1) の酸化状態 (III) の鉄の錯体である。



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β - ジカルボニラートアニオン又は β - ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す。)

【 0 0 3 3 】

好ましくは、 β - ジカルボニラートアニオン又は β - ジカルボニル化合物のエノラートアニオンは、式 (2) の化合物から誘導されるアニオンである。



[ここで、

R^1 及び R^3 は同一であっても異なってもよく、直鎖状、環状若しくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素系基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール、又は基 - OR^4 (ここで、 R^4 は直鎖状、環状若しくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素系基を表す) を表し、

R^2 は水素原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する炭化水素系基、好ましくはアルキル基であり、

R^1 及び R^2 は結合して $C_5 \sim C_6$ 環を形成することもでき、

R^2 及び R^4 は結合して $C_5 \sim C_6$ 環を形成することもできる。]

【 0 0 3 4 】

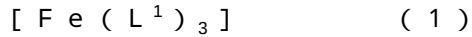
有利には、 β - ジカルボニラートアニオン又は β - ジカルボニル化合物のエノラートアニオンは、以下のものより成る群から選択される β - ジケトンから誘導されるアニオンである：2, 4 - ペンタンジオン (acac)；2, 4 - ヘキサジオン；2, 4 - ヘプタンジオン；3, 5 - ヘプタンジオン；3 - エチル - 2, 4 - ペンタンジオン；5 - メチル - 2, 4 - ヘキサジオン；2, 4 - オクタンジオン；3, 5 - オクタンジオン；5, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサジオン；6 - メチル - 2, 4 - ヘプタンジオン；2, 2 - ジメチル - 3, 5 - ノナンジオン；2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン；2 - アセチルシクロヘキサノン (Cy-acac)；2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン (TMHD)；1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン (F-acac)；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオン；3 - アセチルペンタン - 2 - オン；3 - アセチル - 2 - ヘキサノン；3 - アセチル - 2 - ヘプタノン；3 - アセチル - 5 - メチル - 2 - ヘキサノン；ステアロイルベンゾイルメタン；オクタノイルベンゾイルメタン；4 - (t - ブチル) - 4' - メトキシジベンゾイルメタン；4, 4' - ジメトキシジベンゾイルメタン及び 4, 4' - ジ - t - ブチルジベンゾイルメタン。

【 0 0 3 5 】

本発明の別の好ましい実施形態に従えば、 β - ジカルボニラートアニオン又は β - ジカルボニル化合物のエノラートアニオンは、次の化合物から誘導されたアニオンより成る群から選択される β - ケトエステラートアニオンである：アセチル酢酸のメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、t - ブチル、イソペンチル、n - ヘキシル、n - オクチル、1 - メチルヘプチル、n - ノニル、n - デシル若しくは n - ドデシルエステル、又は仏国特許第 1 4 3 5 8 8 2 号明細書に記載されたもの。

【 0 0 3 6 】

本発明の方法の1つの好ましい実施形態に従えば、触媒Cは、下記の式(1)：



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の酸化状態(III)の鉄の錯体であり、さらにより一層好ましくは触媒Cは鉄(III)カルボン酸塩又は鉄(III)アルコキシドである。

【0037】

本発明の1つの実施形態に従えば、触媒Cは、式(1)において記号 L^1 が1~40個の炭素原子を有するカルボキシレートアニオンの群から選択される同一であっても異なってもよいリガンドを表す鉄(III)カルボン酸塩である。

10

【0038】

本発明に従って有用なカルボキシレトリガンド L^1 は、例えば以下のものである：

- ・以下のアニオンのような脂肪族カルボン酸から誘導されるアニオン：メタノエート若しくはホルメート $[\text{H}-\text{COO}]^-$ 、エタノエート若しくはアセテート $[\text{CH}_3-\text{COO}]^-$ 、プロパノエート若しくはプロピオネート $[\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{COO}]^-$ 、ブタノエート若しくはブチレート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}]^-$ 、ペンタノエート若しくはパレレート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}]^-$ 、ヘキサノエート若しくはカプロエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}]^-$ 、ヘプタノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COO}]^-$ 、オクタノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COO}]^-$ 、2-エチルヘキサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COO}]^-$ 、ノナノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}]^-$ 、デカノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}]^-$ 、ウンデカノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COO}]^-$ 、ドデカノエート若しくはラウレート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}]^-$ 、トリデカノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}]^-$ 、テトラデカノエート若しくはミリステート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}]^-$ 、ペンタデカノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COO}]^-$ 、ヘキサデカノエート若しくはパルミテート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}]^-$ 、ヘプタデカノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COO}]^-$ 、オクタデカノエート若しくはステアレート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}]^-$ 、ノナデカノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{COO}]^-$ 、エイコサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}]^-$ 、ヘンエイコサネート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{COO}]^-$ 、ドコサノエート若しくはベヘネート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}]^-$ 、トリコサネート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{COO}]^-$ 、テトラコサノエート若しくはリグノセレート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}]^-$ 、ペンタコサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{23}-\text{COO}]^-$ 、ヘキサコサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{COO}]^-$ 、ヘプタコサノエート酸 $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{25}-\text{COO}]^-$ 、オクタコサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}]^-$ 、ノナコサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{27}-\text{COO}]^-$ 、トリアコンタノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COO}]^-$ 、ヘントリアコンタノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{29}-\text{COO}]^-$ 、ドトリアコンタノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{30}-\text{COO}]^-$ 、パルミトレエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}]^-$ 、オレエート $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}]^-$ 、リノレエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COO}]^-$ 、リノレネート $[\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COO}]^-$ 、アルキドネート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}]^-$ 、

20

30

- ・置換脂肪族カルボン酸から誘導されるアニオン、例えばネオペンタノエート又はピバレート $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}]^-$ 、ネオノナノエート $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}]^-$ 、又は、単独の又は混合物としての次の C_{10} 構造異性体(ネオデカノエート)：7,7-ジメチルオクタノエート $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{COO}]^-$ 、2,2-ジメチルオクタノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COO}]^-$ 、2,2,3,5-テトラメチルヘキサノエート $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COO}]^-$ 、2,5-ジメチル-2-エチルヘキサノエート $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COO}]^-$ 、2,2-ジエチルヘキサノエート $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{COO}]^-$ 、2,4-ジメチル-2-イソプロピルペンタノエート $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{イソプロピル})-\text{COO}]^-$ 、

40

- ・経験式 $[\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2]^-$ 、線形式 $[(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}]^-$ (ここで、記号 R_1 及

50

び R_2 はアルキルである) のVersatic acid (商品名) 10 (Momentive社より販売) の対応カルボキシレートアニオン、

- ・芳香族カルボン酸から誘導されるアニオン、例えばベンゾエート、フェニルアセテート、フェニルプロピオネート又はフェニルブチレートタイプのアニオン、
- ・不飽和含有カルボン酸から誘導されるアニオン、例えばアクリレートアニオン又はメタクリレートアニオン、並びに
- ・ナフテネートアニオン。

【0039】

$C_{10} \sim C_{20}$ ナフテネートアニオンは、ナフテン酸の対応するアニオンである。ナフテン酸は、ピチューメンオイルサンドの抽出の副生成物であり、オイルサンド残留物中に主に見出される。ナフテン酸の商用混合物は、溶剤、洗剤及びゴム回収剤として用いられる。それらは単環式及び/又は二環式カルボン酸の混合物であることができる。

10

【0040】

本方法の1つの実施形態に従えば、リガンドは高すぎない分子量を有するのが好ましい。従って、1つの好ましい態様に従えば、カルボキシレートリガンドは、1～20個の炭素原子を有し、さらにより一層好ましくは1～12個の炭素原子を有する。

【0041】

1つの特に有利な実施形態に従えば、触媒Cは、アクリル酸鉄、メタクリル酸鉄、ペンタン酸鉄、ステアリン酸鉄、ネオノナン酸鉄、ネオデカン酸鉄、ナフテン酸鉄及び安息香酸鉄並びにそれらの混合物より成る群から選択される酸化状態(III)の鉄のカルボン酸塩である。より一層好ましくは、触媒Cは、アクリル酸鉄、メタクリル酸鉄、ネオデカン酸鉄、ナフテン酸鉄及びそれらの混合物より成る群から選択される酸化状態(III)の鉄のカルボン酸塩である。

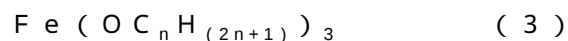
20

【0042】

鉄(III)カルボン酸塩は現場で、例えば鉄(II)カルボン酸塩から、(メタ)アクリル酸を含む反応媒体中で鉄(II)カルボン酸塩を鉄(III)カルボン酸塩に転化させることによって、生成させることができることに注目することが大切である。

【0043】

別の実施形態に従えば、触媒Cは、下記の式(3)：



30

(ここで、nは1～6の範囲、好ましくは2～5の範囲である。)

に対応する鉄アルコキシドである。好ましくは、酸化状態(III)の鉄のアルコキシドは、鉄エトキシド、鉄イソプロポキシド及び鉄ブトキシドより成る群から選択される。

【0044】

1つの実施形態に従えば、触媒Cの濃度は、オルガノポリシロキサンBのエポキシ官能基に対するモル%で表して、0.5%～10%の範囲、好ましくは1%～5%の範囲、さらにより一層好ましくは1%～3%の範囲である。

【0045】

本発明の1つの好ましい実施形態に従えば、溶媒はプロトン性極性溶媒から選択される溶媒S1、好ましくは2～6個の炭素原子を有する第1アルコールから、より一層好ましくはエタノール、イソプロパノール、ブタノール及びそれらの混合物より成る群から選択される溶媒S1である。

40

【0046】

本発明に従う方法の1つの好ましい実施形態に従えば、工程a)は、上記の溶剤S1並びにメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン及びそれらの混合物より成る群から選択される溶媒S2の存在下で実施される。

【0047】

上記の方法の工程a)において用いられる溶剤の合計含有量は、この方法の工程a)において用いられる組成物の総重量に対して5～50重量%の範囲、好ましくは5～40重量%の範囲、さらにより一層好ましくは10～30重量%の範囲である。

50

【 0 0 4 8 】

何らかの理論によって縛られることは望まないが、溶媒 S 1 は主に固体の形にある触媒 C を溶解させることを可能にし、溶媒 S 2 は溶媒 S 1 中に溶解した触媒 C の均質化及びオルガノポリシロキサン B との混合を改善する。

【 0 0 4 9 】

本発明の 1 つの実施形態に従えば、工程 b) において、生成物を脱蔵によって単離する。そのためには、工程 a) から得られた反応媒体を減圧下で 8 0 ~ 1 3 0 の範囲の温度に加熱する。この脱蔵工程は、溶媒及び過剰分の (メタ) アクリル酸を留去させることを可能にする。

【 0 0 5 0 】

別の実施形態に従えば、脱蔵の前又は後に濾過工程を実施することもできる。本発明に従う方に濾過工程を加えるのであれば、これは脱蔵の後に実施するのが好ましい。

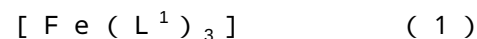
【 0 0 5 1 】

本発明に従う方法の 1 つの好ましい実施形態に従えば、工程 a) の際に、(メタ) アクリル酸重合抑制剤を加えることもできる。(メタ) アクリル酸重合抑制剤は広く知られており、例としてメトキシフェノール及びヒドロキノン等のアルキルフェノールや、アルキルジフェニルアミン、例えばフェノチアジンを挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

別の実施形態に従えば、本発明は、(メタ) アクリレート基を少なくとも 1 個含むオルガノポリシロキサン A の製造方法に関し、この方法は、次の工程を含む：

- a) 5 0 ~ 1 4 0 の範囲、好ましくは 7 0 ~ 1 3 0 の範囲の温度において、
- ・エポキシ基を少なくとも 1 個含む少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B と、
 - ・アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物とを、
 - ・酸化状態 (III) の鉄の錯体である下記の式 (1) :



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β - ジカルボニラートアニオン又は β - ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の触媒 C、

- ・少なくとも 1 種の溶媒、及び
- ・少なくとも 1 種の重合抑制剤

の存在下で

反応させる工程；並びに

- b) 得られた生成物のオルガノポリシロキサン A 又はオルガノポリシロキサン A を主として含有する混合物を単離する工程。

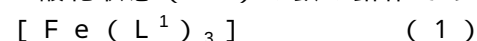
【 0 0 5 3 】

本方法の実施の際には、工程 a) 及び b) を不活性雰囲気下において実施することができるが、必須というわけではない。1 つの好ましい実施形態に従えば、(メタ) アクリル酸抑制剤としてフェノール化合物を用いる場合には、空気下で、より一層好ましくは乾燥空気流下で、本方法の工程 a) 及び b) を実施する。

【 0 0 5 4 】

本発明の別の主題は、上記の方法によって得られる前記オルガノポリシロキサン A の前駆体であって 2 0 の温度で貯蔵した時に安定な組成物 X に関し、この組成物 X は、

- ・エポキシ官能基を少なくとも 1 個含む少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B、
- ・アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物、
- ・酸化状態 (III) の鉄の錯体である下記の式 (1) :



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β - ジカルボニラートアニオン又は β - ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の触媒 C、及び

・少なくとも 1 種の溶媒を含む。

【 0 0 5 5 】

オルガノポリシロキサン B 及び触媒 C は上で定義した通りである。

【 0 0 5 6 】

組成物 X は、上で定義した通りの溶媒 S_1 及び / 又は溶媒 S_2 であることができる少なくとも 1 種の溶媒を含む。

【 0 0 5 7 】

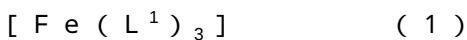
組成物 X はまた、上で定義した通りの重合抑制剤を含むこともできる。

10

【 0 0 5 8 】

別の実施形態に従えば、組成物 X は、

- ・エポキシ官能基を少なくとも 1 個含む少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B、
- ・アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物、
- ・酸化状態 (III) の鉄の錯体である下記の式 (1) :



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラートアニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の触媒 C、

20

- ・少なくとも 1 種の溶媒 S_1 及び / 又は少なくとも 1 種の溶媒 S_2 、並びに
- ・随意としての重合抑制剤

から成る。

【 0 0 5 9 】

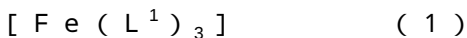
オルガノポリシロキサン B、触媒 C 並びに溶媒 S_1 及び S_2 は上で定義した通りである。

【 0 0 6 0 】

別の実施形態に従えば、組成物 X は、

- ・エポキシ官能基を少なくとも 1 個含む少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B、
- ・アクリル酸若しくはメタクリル酸又は両者の混合物、
- ・酸化状態 (III) の鉄の錯体である下記の式 (1) :

30



(ここで、記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラートアニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラートアニオン、カルボキシレートアニオン及びアルコキシドアニオンより成る群から選択されるリガンドを表す)

の触媒 C、

少なくとも 1 種の溶媒 S_1 及び / 又は少なくとも 1 種の溶媒 S_2 、並びに

- ・少なくとも 1 種の重合抑制剤

から成る。

【 0 0 6 1 】

オルガノポリシロキサン B、触媒 C 並びに溶媒 S_1 及び S_2 は上で定義した通りである。

40

【 0 0 6 2 】

本発明の 1 つの実施形態に従えば、組成物 X において、(メタ)アクリル酸とオルガノポリシロキサン B のエポキシ官能基との間のモル比 R は、0.1 ~ 10 の範囲、好ましくは 0.5 ~ 5 の範囲、さらにより一層好ましくは 0.5 ~ 2 の範囲である。

【 0 0 6 3 】

本発明の最後の主題は、基材上にコーティングを製造するための方法に関し、この方法は、次の工程を含む：

- 上で定義した通りの方法に従ってオルガノポリシロキサン A を調製し、
- このオルガノポリシロキサン A に
 - 光開始剤、及び

50

ii. 随意としての1種以上の添加剤

を加えることによってラジカル架橋性シリコン組成物Wを調製し、

c) 前記組成物Wを基材上に適用し、そして

d) 前記組成物Wを放射線に曝露することによって架橋させる。

【0064】

本発明の1つの好ましい実施形態に従えば、工程d)において、放射線は波長400nm未満の紫外線である。

【0065】

照射時間は短くてよく、一般的に1秒未満であり、薄いコーティングについては100分の数秒程度である。得られる架橋は加熱しない場合にさえ優れたものである。

【0066】

別の実施形態に従えば、架橋工程d)は、40～100の範囲の温度において実施される。

【0067】

もちろん、特に用いるUVランプの数、UV曝露時間及び組成物とUVランプとの距離によって、硬化時間を調節することができる。

【0068】

基材上に塗布される組成物Wの量は可变的であり、通常は被処理表面1m²当たり0.1～5gの範囲に及ぶ。この量は、支持体の性状及び望まれる剥離特性に依存し、通常は0.5～1.5g/m²の範囲である。

【0069】

この方法は、布帛、紙、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン又は不織ガラス繊維から作られた可撓性支持体である基材上にシリコン剥離コーティングを製造するのに特に好適である。これらのコーティングは、剥離分野において用いるのに特に好適である。

【0070】

(メタ)アクリレート基で官能化されたオルガノポリシロキサンを重合させるために、当業者であれば、波長400nm未満の光線を吸収する好適なラジカル光開始剤を選択することができるだろう。ラジカル光開始剤の例としては、 α -ヒドロキシケトン、ベンゾインエーテル及び芳香族 α -アミノケトンを挙げることができる。ラジカル光開始剤の例として、次の物質を特に挙げることができる：イソプロピルチオキサントン；ベンゾフェノン；カンファーキノン；9-キサントノン；アントラキノン；1,4-ジヒドロキシアントラキノン；2-メチルアントラキノン；2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン)；2,6-ジヒドロキシアントラキノン；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1,5-ジヒドロキシアントラキノン；1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン；5,7-ジヒドロキシフラボン；ジベンゾイルペルオキシド；2-ベンゾイル安息香酸；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン；2-フェニルアセトフェノン；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド；アントロン；ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド；4,4'-ジメトキシベンゾイン；フェナントレンキノン；2-エチルアントラキノン；2-メチルアントラキノン；1,8-ジヒドロキシアントラキノン；ジベンゾイルペルオキシド；2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン；ベンゾイン；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン；ベンズアルデヒド；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)ケトン；ベンゾイルアセトン；エチル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィネート、及びそれらの混合物。

【0071】

ラジカル光開始剤の工業製品の例としては、Ciba-Geigy社から販売されている製品のIrgacure(登録商標)369、Irgacure(登録商標)651、Irgacure(登録商標)907、Darocure(登録商標)1173等を挙げることができる。

【 0 0 7 2 】

組成物W中の光開始剤の量は、一般的に組成物W 1 0 0 重量部当たり 0 . 0 0 1 ~ 5 重量部の範囲、通常は 0 . 0 0 5 ~ 3 重量部の範囲である。

【 0 0 7 3 】

添加剤としては、組成物中にシリコン / 粘着剤の界面の付着力を調節するための少なくとも 1 種の添加剤を含ませることができ、これは

- (i) (メタ) アクリレート有機誘導体、及び
 - (ii) (メタ) アクリレート官能基含有シリコン
- から選択される。

【 0 0 7 4 】

特に (メタ) アクリレート有機誘導体として、次の化合物が好適である：エポキシ化 (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルグリセロポリエステル、(メタ) アクリロウレタン、(メタ) アクリロポリエーテル、(メタ) アクリロポリエステル及び (メタ) アクリロアクリル類。トリメチロールプロパントリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及びペンタエリトリットテトラアクリレートが特に好ましい。

【 0 0 7 5 】

本発明の 1 つの好ましい別態様に従えば、用いる添加剤は、(メタ) アクリレート官能基を含むシリコンである。シリコンが有する (メタ) アクリレート官能基の本発明にとって特に好適な代表例としては、Si - C 結合によってポリシロキサン鎖に結合したアクリレート、メタクリレート、(メタ) アクリレートエーテル及び (メタ) アクリレートエステル誘導体を特に挙げることができる。かかるアクリレート誘導体は特に欧州特許公開第 2 8 1 7 1 8 号公報、仏国特許第 2 6 3 2 9 6 0 号明細書及び欧州特許公開第 9 4 0 4 5 8 号公報に記載されている。

【 0 0 7 6 】

組成物Wの架橋を促進するために、チオール類や芳香族アミン類のような他の添加剤を加えることもできる。

【 0 0 7 7 】

以下、非限定的実施例によって本発明を例示する。

【 実施例 】

【 0 0 7 8 】

1 . モデル混合物による触媒の選別

【 0 0 7 9 】

オルガノポリシロキサン上にグラフトさせたエポキシ官能基と (メタ) アクリル酸との間の反応のための触媒としての様々な化学種の有効性を比較するために、モデル混合物を用いて、

- ・エポキシ官能基の転化度、
 - ・所望物質であるヒドロキシアクリレート (α 異性体及び β 異性体) 及び各種副生成物の収率、
 - ・シロキサン結合解裂反応 (鎖短縮) 、並びに
 - ・エポキシ官能基とヒドロキシアクリレートのアルコール官能基との間の反応又はエポキシの重合による架橋反応 (鎖延長)
- を同時に評価した。

【 0 0 8 0 】

この反応について、様々な類の化合物を触媒として評価した。

【 0 0 8 1 】

最初に、以下のような有機触媒：

- ・トリエチルアミン (Et₃N) 、
- ・N - メチルモルホリン (又は 4 - メチルモルホリン) 、
- ・テトラメチルグアニジン (TMG) 、
- ・トリフェニルホスフィン (PPh₃) 、

- ・塩化テトラブチルアンモニウム (Bu_4NCl)、
- ・1-エチルイミダゾール、及び
- ・臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (BMIBr)。

【0082】

第2に、以下のような各種金属塩：

- ・水酸化リチウム (LiOH)、
- ・水酸化カリウム (KOH)、
- ・アクリル酸マグネシウム (Mg (アクリレート)₂)、
- ・酢酸セリウム ($\text{Ce}(\text{OAc})_3$)、
- ・チタン酸ブチル ($\text{Ti}(\text{OnBu})_4$)、
- ・アクリル酸亜鉛 (Zn (アクリレート)₂)、及び
- ・アクリル酸アルミニウム (Al (アクリレート)₃)。

10

【0083】

加えて、特に以下の鉄化合物：

- ・鉄 (III) アセチルアセトナート ($\text{Fe}(\text{acac})_3$)、
- ・ $\text{Fe}(\text{オクタノエート})_{2.4}(\text{R}_{50})_{0.6}$ ($\text{Fe}(\text{oct})_{2.4}(\text{R}_{50})_{0.6}$) (R_{50} はベンゾイルステアロイルメタンアニオンである)、
- ・アクリル酸鉄 (III) (Fe (アクリレート)₃)、
- ・鉄 (III) エトキシド ($\text{Fe}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、
- ・トリフルオロメタンスルホン酸鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{OTf})_3$)、
- ・ペンタン酸鉄 (III) (吉草酸鉄 (III)、 Fe (バレレート)₃)、
- ・2-エチルヘキサン酸鉄 (III) (Fe (2-EH)₃)、
- ・ステアリン酸鉄 (III) (オクタデカン酸鉄 (III)、 Fe (ステアレート)₃)、
- ・安息香酸鉄 (III) (Fe (ベンゾエート)₃)、
- ・ネオペンタン酸鉄 (III) (ピバル酸鉄 (III)、 Fe (ピバレート)₃)、
- ・ネオノナン酸鉄 (III) (Fe (ネオノナノエート)₃)、
- ・ネオデカン酸鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{ND})_3$)、
- ・ナフテン酸鉄 (III) (Fe (ナフテネート)₃)、
- ・酸化鉄 (III) (Fe_2O_3)、
- ・無水塩化鉄 (III) 又は水和塩化鉄 (III) (無水 FeCl_3 又は水和 FeCl_3)、
- ・水酸化鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、
- ・酸化状態0の粉末状鉄 (Fe^0)、及び
- ・比較例としての酢酸クロム ($\text{Cr}(\text{OAc})_3$)。

20

30

【0084】

エポキシ基を含むオルガノポリシロキサンを直接試薬として用いると、反応媒体の分析は非常に複雑になるので、収率を得るのは非常に困難である。従って、以下の手順の触媒スクリーニング試験について、モデル混合物を用いる。

【0085】

実験室用反応容器に、以下のものを導入する：

- ・純度95%のブチルグリシジルエーテル (BGE) 2.3 g、即ち16.1ミリモル
- ・オクタメチルトリシロキサン 7.5 g、
- ・純度99%のアクリル酸 2.2 g、即ち31.6ミリモル、
- ・4-メトキシフェノール 10 mg、及び
- ・対応する量の触媒 (表1)。

40

【0086】

反応媒体を撹拌しながら所望の温度に保ち、乾燥空気流を流す。反応媒体のサンプルを取り出してガスクロマトグラフィーによって分析して、ブチルグリシジルエーテルの転化度、所望物質である「ヒドロキシアクリレート」(α 異性体及び β 異性体)の収率、ジアクリル酸、アクリル酸の副生成物、及び/又はヒドロキシアクリレートに対するアクリル

50

酸のマイケル付加物が加えられることによって得られる副生成物である「ジエステル - オール」の収率、並びにシリコンオイルの分解（鎖延長又は架橋）を評価する。

【 0 0 8 7 】

結果を表 1 に示す。触媒の量は、ブチルグリシジルエーテル（BGE）に対するモル％で表される。転化度及び収率は、BGE に対するモル％で示される。シリコンオイル分解は、オイルの転化度（DC）によって監視され、モル％で表される。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

表 1

触媒	モル％	T (°C)	反応 時間 (時間)	BGEの 転化度 (%)	α 及び β - ヒドロキシア クリレート の収率(%)	ジエス テル - オ ールの収 率(%)	シリコン分解 DC (%)
Cr(OAc) ₃	3	80	8	99.2	94	4	なし
Et ₃ N	10	80	8	80	70		あり(9%)
N-メチルモルホリン	2	80	8	54	48	3.4	あり(2%)
TMG	2	80	8	61	53	3.9	あり(4%)
PPh ₃	5	80	8	95	81	9	あり(9%)
Bu ₄ NCl	2	80	8	64	52	4.2	あり(5%)
1-エチルイミダゾール	2	80	8	62	56	4.3	あり(4%)
BMIBr	2	80	8	65	57	4.4	あり(4%)
LiOH	20	80	8	75	70	4.7	あり(1%)
KOH	5	80	8	56	49	3.5	あり(2%)
Mg(アクリレート) ₂	5	80	8	59	53	4	なし
Mg(アクリレート) ₂	5	110	8	88	76	8	あり(1%)
Ce(OAc) ₃	5	80	8	47	44	3	なし
Ti(OnBu) ₄	3	80	5	98	86	5	あり(0.3%)
Zn(アクリレート) ₂	5	80	8	7	7	0.6	なし
Al(アクリレート) ₃	3	80	8	8	6	0.5	あり(1%)
Fe(acac) ₃	10	80	8	62	58	3.6	なし
Fe(oct) _{2.4} (R ₅₀) _{0.6}	1	80	8	15	12	0.3	なし
Fe(アクリレート) ₃	10	80	8	68.5	60.5	4.8	なし
Fe(アクリレート) ₃	5	110	8	90	80	6.2	なし
Fe(OTf) ₃	1	80	5	94*	22	6	-----

* : BGE のかなりの分解

----- : 測定せず

【 0 0 8 9 】

強塩基は、含窒素有機塩基であろうがルイス塩基であろうがアルカリ金属水酸化物であろうが、シロキサン鎖の解裂反応によってシリコンオイルを分解してしまうという欠点を有し、本用途にとっては全面的に許容できない。

【 0 0 9 0 】

金属塩は系統的にこの欠点を持たない。アクリル酸マグネシウムやアクリル酸アルミニウム、そしてチタン酸ブチルも含めて、いくつかの触媒は、低いシリコン分解度をもたらし。

【 0 0 9 1 】

アクリル酸鉄(III)は媒体中の溶解度が低いにも拘わらずこの反応について良好な活性及び選択性を示し、従って高濃度の触媒を用いる必要性。トリフルオロメタンスルホン酸鉄(III) Fe(OTf)₃は、ブチルグリシジルエーテルを強度に分解して、非常に低い所望物質収率をもたらす。鉄アセチルアセトナートもまた、所望物質に関して良好な活性及び選択性を示す。Fe(oct)_{2.4}(R₅₀)_{0.6}錯体は、反応媒体中で低濃度であるにも拘わらず、良好な選択性を得ることを可能にする。

【 0 0 9 2 】

上記のものと同じ手順に従い、メチルイソブチルケトン（MIBK）2.5 g 及び n - ブタノール 3 g から成る溶媒混合物を反応媒体に加えることによって、さらなる試験を実施した。n - ブタノール溶媒とブチルグリシジルエーテルとの反応生成物である新たな副生成物の「ブトキシ - オール」を定量分析した。結果を下記の表 2 に示す。触媒の量は、ブチルグリシジルエーテル（BGE）に対するモル％で表される。転化度及び収率は、BGE に対するモル％で示される。すべての試験は、80 の温度において実施した。シリコンオイル分解は、オイルの転化度（DC）によって監視され、モル％で表される。

【 0 0 9 3 】

【表 2】

表 2

触媒	モル％	反応時間 (時間)	BGEの 転化度 (%)	α 及び β - ヒドロキシア クリレート の収率 (%)	ブトキシ オール の収率 (%)	シリコン分解 DC (%)
Cr(OAc) ₃	1	8	100	92	4.4	なし
Fe(アクリレート) ₃	3	3	99	95.7	3.9	なし
Fe(アクリレート) ₃	1.5	8	99.8	97.3	5.9	なし
Fe(OCH ₂ CH ₃) ₃	3	3	99	95	4	なし
Fe(パレレート) ₃	3	3	99.5	95	3.8	なし
Fe(2-EH) ₃	3	3	98.6	94.4	4.2	なし
Fe(ステアレート) ₃	3	3	99.3	95	4	なし
Fe(ベンゾエート) ₃	3	3	99.3	94	4	なし
Fe(ピバレート) ₃	3	3	99.3	96	3	なし
Fe(ネオノナノエート) ₃	3	5	99	95	4.3	なし
Fe(ND) ₃	3	4.25	98.7	97.1	4.4	なし
Fe(ナフテネート) ₃	3	5	99.5	92	6.5	なし
Fe(TFA) ₃	3	4.5	99.4	82.6	4.4	なし
Fe ₂ O ₃	3	8	11	5.4	12.9	なし
Fe	3	5	17	5	12	なし
Fe(OH) ₃	3	8	80.3	73.2	9.6	なし
無水FeCl ₃	3	3.5	99.5	60.2	29.8	あり(5%)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	3	3	98.7	69.1	19.5	あり(5%)
Fe(acac) ₃	3	4	77.2	76.4	6.8	なし

【 0 0 9 4 】

様々なカルボン酸鉄は、酢酸クロムによって得られるものに匹敵する良好な反応速度、収率、及びしばしばクロムの場合より良好な選択性を、組み合わせてもたらす。さらに、シリコンオイルの分解は何ら示さない。例えば、アクリル酸鉄（III）を用いた場合には、1モル％に対して1.5モル％という僅かに高いだけの触媒濃度で酢酸クロムのものに匹敵する反応速度が得られる。副生成物の量は同程度である。

【 0 0 9 5 】

鉄エトキシドもまた、非常に満足できる結果を得ることを可能にする。

【 0 0 9 6 】

ある種の鉄化合物は（表には記載していないが）別の副生成物を生じさせる。例えばトリフルオロ酢酸鉄はそのトリフルオロ酢酸リガンドがエポキシド上に移って得られる生成物の不安定性を引き起こし、三塩化鉄はクロロヒドリン及びかなりの量のブトキシ - オールを生じさせるだけではなくて、シリコンオイルの分解も引き起こす。

【 0 0 9 7 】

酸化鉄及び水酸化鉄は低い反応性を示し、生成する「ブトキシ - オール」の量は同等である。

【 0 0 9 8 】

鉄アセチルアセトナートは、カルボン酸鉄を用いて得られるものより少々反応性が低い
が、充分に選択性がある反応をもたらす。

【 0 0 9 9 】

第 2 のモデル反応について同じ手順を用いて、しかしエポキシド官能基に富んでいない
長いシリコンオイルを模倣するためにブチルグリシジルエーテルの濃度及び溶媒の含有
率を下げて、別の一連の試験を実施した。用いた試薬は以下のものである：

- ・純度 9 5 % のブチルグリシジルエーテル (B G E) 1 . 1 8 g 、
- ・オクタメチルトリシロキサン 8 g 、
- ・純度 9 9 % のアクリル酸 0 . 9 4 g 、
- ・ M I B K 1 . 3 6 g 、
- ・ 1 - ブタノール 1 . 6 g 、
- ・ 4 - メトキシフェノール 1 0 m g 、 及び
- ・ 対応する量の触媒 (表 3)

10

【 0 1 0 0 】

結果を下記の表 3 に示す。触媒の量は、ブチルグリシジルエーテル (B G E) に対する
モル % で表される。転化度及び収率は、B G E に対するモル % で示される。すべての試験
は、9 0 の温度において実施した。シリコンオイル分解は、オイルの転化度 (D C)
によって監視され、モル % で表される。

【 0 1 0 1 】

20

【 表 3 】

表 3

触媒	モル %	反応 時間 (時間)	BGEの 転化度 (%)	α 及び β - ヒドロキシア クリレート の収率 (%)	ブトキシ オール の収率 (%)	シリコン分解 DC (%)
Cr(OAc) ₃	1	5	100	93	3	なし
Fe(アクリレート) ₃	2	5	99.3	92	4.4	なし
Fe(OCH ₂ CH ₃) ₃	2	5	98.4	92	4.9	なし
Fe(Obu) ₃	2	6	96	91	5	なし
Fe(ピバレート) ₃	2	5	99.5	93	4.4	なし
Fe(ネオノナノエート) ₃	2	5	97.3	91	5	なし
Fe(ND) ₃	2	5	98	91	5	なし
Fe(ステアレート) ₃	2	5	99.6	93	4.3	なし
Fe(ナフテネート) ₃	2	5	99	90	8	なし

30

【 0 1 0 2 】

2 . アクリレート官能基を含むオルガノポリシロキサンの製造の試験

【 0 1 0 3 】

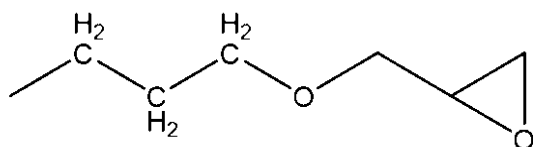
軸に 4 枚の傾斜のある羽根が取り付けられた機械式攪拌機、冷却管、羽根の高さに位置
する空気入口及び温度測定用の鞘を備えた 2 5 0 ミリリットルの反応器に、以下のものを
装入する：

40

- ・ 2 5 における動的粘度 2 5 0 m P a ・ s を有するポリジメチルシロキサンオイル H ：
1 0 0 g

[このオイルは、エポキシ基含有炭化水素系基 Y を含むシロキシル単位を 1 分子当たり 7
個含有する。Y は下記の式の炭化水素系基 (R - 4) である。

【化 10】



(R-4)

オイル H 中の基 Y の重量百分率は 10.5% であり、オイル H 中のエポキシのモル含有率は 100 g 当たり 95.3 ミリモルである。]

・アクリル酸 10.41 g (144 ミリモル)、

・メチルイソブチルケトン (MIBK) 15 g、

・1-ブタノール 18 g、

・メチルヒドロキノン 0.08 g、及び

・触媒：その含有量はエポキシド官能基に対するモル%で表される (表 4)。

【0104】

撹拌を 1000 rpm に調節し、次いで穏やかな空気流量を維持しながら反応器のジャケットを所望の温度に加熱する。エポキシドの転化度を測定するためにサンプルを定期的に取り出す。96% 超の転化度が得られたら、空気の僅かな吹き込みを維持しながら混合物を真空下 (徐々に 1 ミリバールまで) で脱蔵する。冷却後、得られたオイルをセルロースフィルターを通して加圧濾過する。アクリレート官能基を ^1H -NMR で 85 ミリモル / 100 g において定量測定する。

【0105】

結果を下記の表 4 に示す。

【表 4】

表 4

触媒	モル%	T(°C)	反応時間 (h)	エポキシド転化度 (%)
$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	1	90	4.75	99
$\text{Fe}(\text{アクリレート})_3$	2	90	5	97

【0106】

これらの試験は、アクリル酸鉄 (III) が本発明の方法に従ってアクリレート官能基含有オルガノポリシロキサンを製造するための有効な触媒であることを示している。

【0107】

第 2 の一連の試験を、同じ手順に従い、試薬量を僅かに変えて、105 において実施した：

・上で定義した通りのポリジメチルシロキサンオイル H 101 g、

・アクリル酸 10.5 g、

・メチルイソブチルケトン (MIBK) 10.6 g、

・n-ブタノール 12.7 g、

・メチルヒドロキノン 0.08 g、及び

・触媒：その含有量はエポキシド官能基に対するモル%で表される。

【0108】

結果を下記の表 5 に示す。

【表 5】

表 5

試験 番号	触媒	モル%	T(°C)	反応時間	エポキシド 転化度(%)
A	Cr(OAc) ₃	0.5	105	3時間15	99.3
B	Fe(アクリレート) ₃	1.5	105	6時間20	98
C	Fe(ND) ₃	1.5	105	4時間15	99.9
D	Fe(OEt) ₃	1.5	105	7時間	96
E	Fe(OEt) ₃	1.5	115	3時間15	99

10

【0109】

試験した2種のカルボン酸鉄(III)及び鉄(III)アルコキシドは、工業的生産に適合した反応時間を得ることを可能にする。

【0110】

3. 可撓性支持体上での剥離コーティングの製造の試験

【0111】

上で得られたアクリレート官能基含有ポリオルガノシロキサン(A、B又はC)(表5) 99gに、ラジカル光開始剤[Tego(登録商標)A18、Evonik社より販売]1gを加えて、配合物A1、B1又はC1を得る。これらの配合物A1、B1及びC1のそれぞれを、東レ社から入手したLumirror(登録商標)60-21/36PETフィルム上に0.9~1g/m²の範囲の塗布率でコーティングする。コーティングされたPETのサンプル(PET(A1)、PET(B1)及びPET(C1))を、UVランプを100W/cmの出力で用いて架橋させる。コーティングされたサンプルをUVランプ下に通す速度は、50m/分とする。

20

【0112】

3つのサンプル(PET(A1)、PET(B1)及びPET(C1))について、擦り取り試験によって、重合の質を評価した。この試験は、シリコン配合物の可撓性支持体上への粘着力を指を前後に動かして擦ることによってチェックするものである。この応用試験は、最悪の結果を示す1から最良の結果を示す10までで段階評価する。3つのサンプルについて、10の値が得られた。

30

【0113】

3つのコーティングされたPETサンプルを、剥離力を測定することによってそれらの剥離性を評価するために、応用試験に付した。これを行うために、FINAT規格11に従って、周囲温度において1日並びに70において1日及び7日間、必要な加圧条件下で、3つのサンプルを標準TESA(登録商標)7475粘着剤と接触させた。下記の表6にcN/インチで測定した付着力を示す。

【0114】

40

【表 6】

表 6

付着力(cN/インチ)	PET(A1)	PET(B1)	PET(C1)
23°Cで1日	10	10	12
70°Cで1日	11	12	12
70°Cで7日	15	17	16

【0115】

50

3つのサンプルは、非常に良好な剥離性能レベルを示し、3つの間で差は観察されない。従って、本発明に従う方法は、クロム系触媒を用いることなく、アクリレート基で官能化されたオルガノポリシロキサンであって剥離用途に首尾よく用いることができるものを得ることを可能にする。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 8 2 8 9 5 (J P , A)
特開昭 6 3 - 1 3 5 4 2 6 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 4 3 2 3 5 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 0 2 3 1 9 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 1 2 7 6 8 2 5 (E P , A 1)
特開昭 6 3 - 1 9 6 6 2 9 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 8 6 9 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2
C 0 8 F 2 9 9 / 0 8