

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-506509  
(P2006-506509A)

(43) 公表日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C08G 77/50 (2006.01)	C08G 77/50	4 J 0 3 8
C08G 77/38 (2006.01)	C08G 77/38	4 J 2 4 6
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-553517 (P2004-553517)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(86) (22) 出願日	平成15年11月5日 (2003.11.5)	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(85) 翻訳文提出日	平成17年7月13日 (2005.7.13)	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/035184	(74) 代理人	100106541 弁理士 伊藤 信和
(87) 國際公開番号	W02004/046249	(74) 代理人	100129779 弁理士 黒川 俊久
(87) 國際公開日	平成16年6月3日 (2004.6.3)		
(31) 優先権主張番号	10/295,789		
(32) 優先日	平成14年11月15日 (2002.11.15)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コーティング用ミスト防止剤としての星形枝分れシリコーンポリマー

## (57) 【要約】

ヒドロシリル化反応条件下でヒドリドシリコーンを(好ましくは)長鎖オレフィンと不完全に反応させて、部分置換ヒドリドシリコーンを生成させ、これをさらにヒドロシリル化反応条件下でビニル含有MQ樹脂と反応させて、残存するヒドリド種を部分的に消費し、これを次に残りのヒドリド種を消費するヒドロシリル化反応条件下で長鎖ジオレフィンと反応させて、可撓性支持体の塗工に際してミスト防止剤として有用な組成物を生成する。

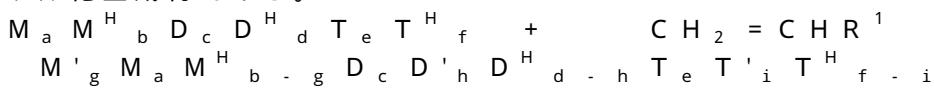
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化合物Aと ( $M^V_i M^V_i D^V_i T^V_i$ )とのヒドロシリル化反応生成物を含んでなる組成物。

式中、下付文字 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は0又は正の数であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ は0又は正の数であり、 $Q$ は0でない正の数であり、複数の化合物の混合物については各下付文字の平均値は整数とならない可能性が高く、特定の化合物については下付文字は整数であり、 $k+m+o < b+d+f-g-h-i$ であり、 $p$ は0.4~4.0であり、 $q$ は1~200であり、比 $(b+d+f-g-h-i) / ((k+m+o)p)$ は50.0~0.01であり、

化合物 $M'_g M_a M^H_b - g D_c D'_h D^H_d - h T_e T'_i T^H_f - i$ は次式の反応のヒドロシリル化生成物である。



式中、化学量論係数は、 $a+1$ 、 $b+d+f$ 、 $b+d+f-g-h-i > 0$ 、 $1.5$   
 $b+d+f = 100$ 、 $a+b = 12$ 、 $0$ 、 $c+d = 1000$ 、 $0$ 、 $e+f = 10$ という関係を満たし、 $R^1$ はハロゲン、水素、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価ニトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価アルキルハライド基及び $C_1 \sim C_{60}$ 一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される一価基であり、

$$M = R^2 R^3 R^4 SiO_{1/2}, \\ M^H = HR^5 R^6 SiO_{1/2}, \\ M^V_i = R^{Vi} R^5 R^6 SiO_{1/2}, \\ D = R^7 R^8 SiO_{2/2}, \\ D^H = HR^9 SiO_{2/2}, \\ D^V_i = R^{Vi} R^{10} SiO_{2/2}, \\ T = R^{11} SiO_{3/2}, \\ T^H = HSiO_{3/2}, \\ T^V_i = R^{Vi} SiO_{3/2}, \\ Q = SiO_{4/2},$$

$$M' = (CH_2 CHR^1) R^5 R^6 SiO_{1/2}, \\ D' = (CH_2 CHR^1) R^9 SiO_{2/2},$$

$T' = (CH_2 CHR^1) SiO_{3/2}$ であり、

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は各分子種について各々独立に $C_1 \sim C_{60}$ 一価炭化水素基の群から選択され、各 $R^{Vi}$ は独立に $C_2 \sim C_{60}$ 一価アルケニル炭化水素基の群から選択される。

## 【請求項 2】

$R^1$ が、 $C_{15} \sim C_{60}$ 一価炭化水素基、 $C_{15} \sim C_{60}$ 一価ポリエステル基、 $C_{15} \sim C_{60}$ 一価ニトリル基、 $C_{15} \sim C_{60}$ 一価アルキルハライド基、 $C_{15} \sim C_{60}$ 一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1記載の組成物。

## 【請求項 3】

$R^1$ が、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価炭化水素基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価ポリエステル基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価ニトリル基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価アルキルハライド基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1記載の組成物。

## 【請求項 4】

10

20

30

40

50

$R^1$  が、  $C_{1\sim 0} \sim C_{4\sim 0}$  一価炭化水素基、  $C_{1\sim 0} \sim C_{4\sim 0}$  一価ポリエステル基、  $C_{1\sim 0} \sim C_{4\sim 0}$  一価ニトリル基、  $C_{1\sim 0} \sim C_{4\sim 0}$  一価アルキルハライド基、  $C_{1\sim 0} \sim C_{4\sim 0}$  一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$  及び  $R^{1\sim 1}$  がメチルである、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 6】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$  及び  $R^{1\sim 1}$  がメチルである、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 7】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$  及び  $R^{1\sim 1}$  がメチルである、請求項 4 記載の組成物。

【請求項 8】

$R^1$  がスチリルである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$  及び  $R^{1\sim 1}$  がメチルである、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 10】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$  及び  $R^{1\sim 1}$  が、  $C_{3\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価炭化水素基、  $C_{3\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価ポリエステル基、  $C_{3\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価ニトリル基、  $C_{3\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価アルキルハライド基、  $C_{1\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 7 記載の組成物。

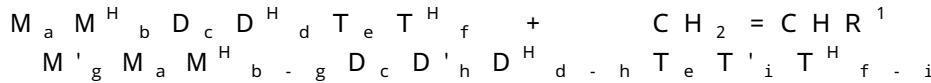
【請求項 11】

可撓性支持体の塗工時のミスト発生を低減するための、化合物 A と  $(M^V_i D^V_i T^H_f)$  及び  $(M^V_i D^V_i T^H_f)$  のヒドロシリル化反応生成物を含んでなる組成物。

式中、下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  及び  $g$  は 0 又は正の数であり、 $a + b + c + d + e + f + g = 2$  であり、化学量論係数  $i$  は  $((a + b + c) / ((b + d + f) - (g + h + i) - (k + m + o)))$  が  $0.01 \sim 1.0$  となる値であって、

化合物 A は貴金属ヒドロシリル化触媒存在下での  $M^V_g M^H_a M^H_b D^H_c D^H_d T^H_e T^H_f T^H_g$  と  $(M^V_j M^H_k D^H_l D^H_m T^H_n T^H_o)$  の反応生成物であり、下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$  は 0 又は正の数であり、 $q$  は 0 でない正の数であり、複数の化合物の混合物については各下付文字の平均値は整数とならない可能性が高く、特定の化合物については下付文字は整数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$  であり、 $p$  は  $0.4 \sim 4.0$  であり、 $q$  は  $1 \sim 200$  であり、比  $((b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o)p))$  は  $50.0 \sim 0.01$  であり、

化合物  $M^V_g M^H_a M^H_b D^H_c D^H_d T^H_e T^H_f T^H_g$  は次式の反応のヒドロシリル化生成物である。



式中、化学量論係数  $i$  は、 $a + 1 = b + d + f$ 、 $b + d + f - g - h - i > 0$ 、 $1.5 = b + d + f - 1.0$ 、 $2 = a + b - 1.2$ 、 $0 = c + d - 1.0$ 、 $0 = e + f - 1.0$  という関係を満たし、 $R^1$  はハロゲン、水素、 $C_{1\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価炭化水素基、 $C_{1\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価ポリエステル基、 $C_{1\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価ニトリル基、 $C_{1\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価アルキルハライド基及び  $C_{1\sim 0} \sim C_{6\sim 0}$  一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される一価基であり、

$$M = R^2 R^3 R^4 SiO_1 / 2,$$

$$M^H = HR^5 R^6 SiO_1 / 2,$$

$$M^V_i = R^V_i R^5 R^6 SiO_1 / 2,$$

$$D = R^7 R^8 SiO_2 / 2,$$

10

20

30

40

50

$D^H = H R^9 SiO_2 /_2$ 、  
 $D^{Vi} = R^{Vi} R^{10} SiO_2 /_2$ 、  
 $T = R^{11} SiO_3 /_2$ 、  
 $T^H = H SiO_3 /_2$ 、  
 $T^{Vi} = R^{Vi} SiO_3 /_2$ 、  
 $Q = SiO_4 /_2$ 、

$M' = (CH_2 CHR^1) R^5 R^6 SiO_1 /_2$ 、  
 $D' = (CH_2 CHR^1) R^9 SiO_2 /_2$ 、

$T' = (CH_2 CHR^1) SiO_3 /_2$  であり、

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は独立に各分子種に対して  $C_1 \sim C_{60}$  一価炭化水素基の群から選択され、各  $R^{Vi}$  は独立に  $C_2 \sim C_{60}$  一価アルケニル炭化水素基の群から選択される。 10

#### 【請求項 12】

$R^1$  が、 $C_1 \sim C_{60}$  一価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ニトトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価アルキルハライド基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 記載の組成物。

#### 【請求項 13】

$R^1$  が、 $C_{15} \sim C_{60}$  一価炭化水素基、 $C_{15} \sim C_{60}$  一価ポリエステル基、 $C_{15} \sim C_{60}$  一価ニトトリル基、 $C_{15} \sim C_{60}$  一価アルキルハライド基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 記載の組成物。 20

#### 【請求項 14】

$R^1$  が、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価炭化水素基、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価ポリエステル基、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価ニトトリル基、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価アルキルハライド基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 記載の組成物。

#### 【請求項 15】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  がメチルである、請求項 12 記載の組成物。

#### 【請求項 16】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  がメチルである、請求項 13 記載の組成物。 30

#### 【請求項 17】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  がメチルである、請求項 14 記載の組成物。

#### 【請求項 18】

$R^1$  がスチリルである、請求項 11 記載の組成物。

#### 【請求項 19】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  がメチルである、請求項 17 記載の組成物。

#### 【請求項 20】

各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価炭化水素基、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価ポリエステル基、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価ニトトリル基、 $C_{30} \sim C_{60}$  一価アルキルハライド基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 17 記載の組成物。 40

#### 【請求項 21】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 1 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

#### 【請求項 22】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 2 記載の組成物を添加することを 50

含んでなる方法。

【請求項 2 3】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 3 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 2 4】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 4 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 2 5】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 5 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 2 6】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 6 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 2 7】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 7 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 2 8】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 8 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 2 9】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 9 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【請求項 3 0】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 10 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、紙その他の高分子材料（織物又は不織布）のシートのような可撓性材料又は支持体をシリコーン組成物で塗工することに関する。本発明は、付加反応、縮合反応、カチオン反応又はラジカル反応で架橋し得る1種以上の架橋性ポリオルガノシロキサンを含む液体組成物で可撓性材料又は支持体を塗工することにも関する。本発明は、シリコーン組成物（ポリオルガノシロキサン）を可撓性材料又は支持体に塗布する際のミスト発生を低減させる星形枝分れポリオルガノシロキサン（シリコーンポリマー）にも関する。可撓性支持体は、紙、厚紙、プラスチックフィルム、金属フィルムなどでよい。具体的な用途として、食品用紙、接着ラベル、接着テープ、シールなどが挙げられる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

可撓性支持体への液状シリコーンの塗工は、通例、非常に高速で連続運転される塗工装置で実施される。通常、かかる塗工装置は、数本のロール（特に圧力ロールと塗工ロール）からなる塗工ヘッドを備えており、かかる塗工ヘッドに、互いに隣接して配置された一連のロールによって架橋性又は非架橋性のシリコーン組成物が連続的に供給される。所望

10

20

30

40

50

の材料からなる塗工すべき可撓性支持体のストリップを圧力ロールと塗工ロールの間に高速で送り、その少なくとも片面を塗工する。シリコーンコーティングを架橋しようとする場合には、架橋反応を実施するための装置が塗工ヘッドの下流に配置される。架橋反応を実施するための装置は、例えば、オープン、輻射線（例えば紫外線（UV））エミッター又は電子ビーム（EB）エミッターとすることができます。

#### 【0003】

可撓性支持体へのシリコーンの高速塗工には、塗工ロールから塗工装置内を前進する可撓性支持体へのシリコーン液体（又は流体）の移行に伴う幾つかの問題がある。塗工ロールから可撓性支持体へのシリコーン液体の移行に伴う重大な問題の一つは、塗工ヘッドの近傍、特に塗工ロールと塗工中の可撓性支持体との接点付近に霧、ミスト又はエアロゾルが発生することである。通例、この霧、ミスト又はエアロゾルの密度は、装置で塗工している可撓性支持体の前進速度の増加に伴って増大する。10

#### 【0004】

この移行問題の第1の影響は、可撓性支持体に実際に移行するシリコーン液体の量が減ることである。第2の影響は、霧、ミスト又はエアロゾルをなす液滴が、塗工ロール下流の新たに塗工された可撓性支持体上で凝縮し、ミカン肌効果を生じることである。このミカン肌効果、つまり塗膜の不均一性は、塗工量、塗膜の機械的特性（例えば摩擦落ち）、接着抵抗に関する問題を生ずる。

#### 【0005】

塗膜の不均一性によって生じるもう一つの問題は、塗工装置付近で作業する塗工装置作業者の産業衛生及び安全性に関する問題である。20

#### 【発明の開示】

##### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明は、化合物Aと  $(M^v_i D^v_i T^v_i)$  とのヒドロシリル化反応生成物を含んでなる組成物を提供する。

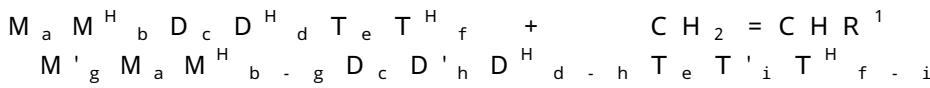
#### 【0007】

式中、下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  及び  $f$  は0又は正の数であり、 $g$ 、 $h$ 、 $i$  は2であり、化学量論係数  $k$  は  $((a + b + c) / ((b + d + f) - (g + h + i) - (k + m + o)))$  が  $0.01 \sim 1.0$  となる値であって、30

化合物Aは貴金属ヒドロシリル化触媒存在下での  $M'_g M_a M^H_b - g D_c D'_h D^H_d - h T_e T^H_f - i$  と  $((M_j M^v_i k D_1 D^v_i m T_n T^v_i)_p Q)_q$  との反応生成物であり、下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$  は0又は正の数であり、 $q$  は0でない正の数であり、複数の化合物の混合物については各下付文字の平均値は整数とならない可能性が高く、特定の化合物については下付文字は整数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$  であり、 $p$  は  $0.4 \sim 4.0$  であり、 $q$  は  $1 \sim 200$  であり、比  $(b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o)p)$   $q$  ) は  $50.0 \sim 0.01$  であり、40

化合物  $M'_g M_a M^H_b - g D_c D'_h D^H_d - h T_e T^H_f - i$  は次式の反応のヒドロシリル化生成物である。

#### 【0008】



式中、化学量論係数  $k$  は、 $a + 1$ 、 $b + d + f$ 、 $b + d + f - g - h - i > 0$ 、 $1.5$   
 $b + d + f = 100$ 、 $2$ 、 $a + b = 12$ 、 $0$ 、 $c + d = 1000$ 、 $0$ 、 $e + f = 10$  という関係を満たし、 $R^1$  はハロゲン、水素、 $C_1 \sim C_{60}$  一価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ニトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価アルキルハライド基及び  $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される一価基であり、50

$$M = R^2 R^3 R^4 SiO_{1/2},$$

$M^H = H R^5 R^6 SiO_{1/2}$ 、  
 $M^{Vi} = R^{Vi} R^5 R^6 SiO_{1/2}$ 、  
 $D = R^7 R^8 SiO_{2/2}$ 、  
 $D^H = H R^9 SiO_{2/2}$ 、  
 $D^{Vi} = R^{Vi} R^{10} SiO_{2/2}$ 、  
 $T = R^{11} SiO_{3/2}$ 、  
 $T^H = H SiO_{3/2}$ 、  
 $T^{Vi} = R^{Vi} SiO_{3/2}$ 、  
 $Q = SiO_{4/2}$ 、

$M' = (CH_2 CHR^1) R^5 R^6 SiO_{1/2}$

$D' = (CH_2 CHR^1) R^9 SiO_{2/2}$

$T' = (CH_2 CHR^1) SiO_{3/2}$  であり、

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は各分子種について各々独立に  $C_1 \sim C_{60}$  一価炭化水素基の群から選択され、各  $R^{Vi}$  は独立に  $C_2 \sim C_{60}$  一価アルケニル炭化水素基の群から選択される。

### 【0009】

本発明はさらに、可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に本発明の組成物を添加する工程を含んでなる方法を提供する。

### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

本発明の星形枝分れシロキサン化合物は、化合物  $A + (M M^{Vi} D D^{Vi} T T^{Vi})$  のヒドロシリル化反応生成物として製造される。式中、下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$  及び  $p$  は 0 又は正の数であり、 $a + b + c + d + e + f + g + h + i + j + k + l + m + n + o + p$  は 2 であるが、複数の化合物の混合物については各下付文字の平均値は整数とならない可能性が高く、特定の化合物については下付文字は整数であり、化学量論係数  $\alpha$  は  $(a + b + c + d + e + f + g + h + i + j + k + l + m + n + o + p) / ((b + d + f) - (g + h + i) - (k + m + o))$  が 0.01 ~ 1.0、好ましくは 0.01 ~ 5、さらに好ましくは 0.10 ~ 5、最も好ましくは 0.2 ~ 1.0 となる値である。

#### 【0011】

化合物  $A$  は、貴金属ヒドロシリル化触媒存在下での  $M'^g M_a M^H_b D_c D'_h D^H_d T_e T'^i T^H_f T^H_i$  と  $((M_j M^{Vi} k D_1 D^{Vi} m T_n T^{Vi} o)_p Q)_q$  との反応生成物である。

#### 【0012】

式中、下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$  及び  $p$  は 0 又は正の数であり、 $q$  は 0 でない正の数であるが、複数の化合物の混合物については各下付文字の平均値は整数とならない可能性が高く、特定の化合物については下付文字は整数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$  であり、 $p$  は 0.4 ~ 4.0、好ましくは 0.5 ~ 3.0、さらに好ましくは 0.5 ~ 2.5、最も好ましくは 0.5 ~ 1.5 であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、 $q$  は 1 ~ 200、好ましくは 1 ~ 100、さらに好ましくは 1 ~ 75、最も好ましくは 1 ~ 50 であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、ヒドリド含有前駆体とビニル含有前駆体との比は、これらの前駆体の化学量論的下付文字間の数学的関係で規定され、 $(b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o) p q)$  は 50.0 ~ 0.01、好ましくは 10.0 ~ 0.10、さらに好ましくは 5.0 ~ 0.20、最も好ましくは 4.0 ~ 0.25 であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、具体的には 3.5 ~ 0.25、3.0 ~ 0.25、2.5 ~ 0.25、2.0 ~ 0.25 の範囲が挙げられる。

#### 【0013】

化合物  $M'^g M_a M^H_b D_c D'_h D^H_d T_e T'^i T^H_f T^H_i$  は次の反応で得ることができる。

#### 【0014】

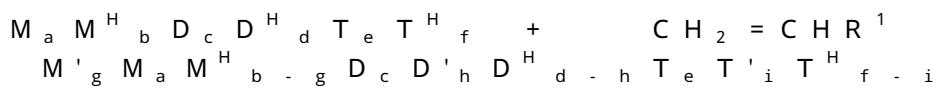
10

20

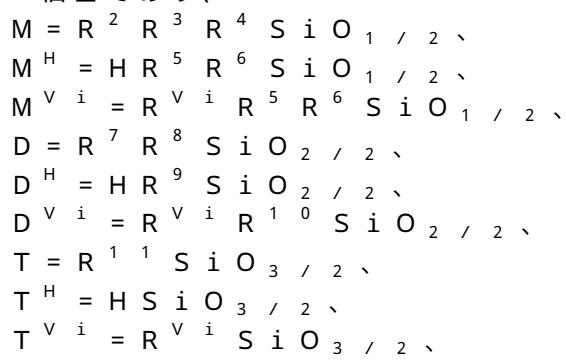
30

40

50



式中、化学量論係数は、 $+1$   $b+d+f$ 、 $b+d+f-g-h-i > 0$ 、 $1.5$   
 $b+d+f = 100$ 、 $2$   $a+b = 12$ 、 $0$   $c+d = 1000$ 、 $0$   $e+f = 10$  という関係を満たし、 $R^1$  はハロゲン、水素、 $C_1 \sim C_{60}$  一価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価ニトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$  一価アルキルハライド基及び $C_1 \sim C_{60}$  一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される一価基であり、



であり、各  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は独立に各分子種に対して  $C_1 \sim C_{60}$  一価炭化水素基の群から選択され、各  $R^{Vi}$  は独立に  $C_2 \sim C_{60}$  一価アルケニル炭化水素基の群から選択される。

### 【0015】

( $(M_j M^{Vi} k D_1 D^{Vi} m T_n T^{Vi})_p Q)_q$  のような  $MQ$  樹脂の製造方法は、米国特許第 5817729 号、同第 5399614 号及び同第 2676182 号に記載されており、それらの開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。「 $C_1 \sim C_{60}$ 」という用語は 1 ~ 60 の炭素原子数をいうが、脂肪族基及び芳香族基（例えばスチリル）を共に包含し、この範囲としては、次の具体的範囲：15 ~ 60、30 ~ 60、45 ~ 60、1 ~ 15、1 ~ 30、1 ~ 45、10 ~ 30、10 ~ 40、10 ~ 50 が挙げられるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよい。

### 【0016】

本発明の星形枝分れシリコーン化合物は次の 2 種類の化合物： $M'_g M_a M^H_b - g D_c D^H_d - h T_e T^H_i T^H_f - i$  と  $(M_j M^{Vi} k D_1 D^{Vi} m T_n T^{Vi})_p Q)_q$  との反応生成物として記載するが、その理由は、反応する各成分分子で反応に利用し得るヒドロシリル化部位が多数存在し、かかる確率論的化学反応を分析的に記載するのが困難であるためである。

### 【0017】

本発明の組成物は、ニート反応で製造しても、反応体を溶剤で希釈した反応で製造してもよい。これらの材料の置換基が長鎖であるので、ニート反応（つまり反応に関与しない溶剤の非存在下で実施される反応）では、本明細書中での分子の記載には合致するが、絡み合いの高いマクロ構造を有する生成物が生成する傾向がある。絡み合いの少ないマクロ構造の化合物が所望される場合には、環状シロキサン、不活性炭化水素溶剤などの適当な溶媒媒質中で製造反応を実施すべきである。

### 【0018】

このヒドロシリル化反応には様々な貴金属触媒が知られており、かかる触媒を本発明の反応に使用することができる。光学的透明性が要求される場合、好ましい触媒は反応混合物に可溶性の触媒である。「貴金属」に関して、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 及び Pt が貴金属と定義され、水素化活性をもつことが知られている Ni も定義に含まれる。好ま

しくは、触媒は白金化合物であり、白金化合物は、米国特許第3159601号に記載されているような式(PtC<sub>12</sub>オレフィン)及びH(PtC<sub>13</sub>オレフィン)のものから選択することができ、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。上記2つの式に示すオレフィンはあらゆるタイプのオレフィンでよいが、好ましくは炭素原子数2~8のアルケニレン、炭素原子数5~7のシクロアルケニレン又はスチレンである。上記の式で使用できるオレフィンの具体例には、エチレン、プロピレン、ブチレンの各種異性体、オクチレン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンなどがある。

#### 【0019】

本発明の組成物で使用できる別の白金含有材料は、米国特許第3159662号に記載されている塩化白金のシクロプロパン錯体であり、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。10

#### 【0020】

さらに、白金含有材料は、米国特許第3220972号(その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。)に記載されているような、クロロ白金酸と白金1g当たり2モル以下のアルコール、エーテル、アルデヒド及びこれらの混合物から選択される成分とから形成される錯体であってもよい。

#### 【0021】

液体射出成形組成物での使用に好ましい触媒は、Karstedtの米国特許第3715334号、同第3775452号及び同第3814730号に記載されている。当技術に関する背景は、J. L. Spier, "Homogeneous Catalysis of Hydrosilylation by Transition Metals in Advances in Organometallic Chemistry, volume 17, pp. 407-447, F. G. A. Stone及びR. West編、Academic Press刊(New York, 1979)にみられる。白金触媒の有効量は当業者が簡単に求めることができる。一般に、ヒドロシリル化反応に対する有効量はオルガノポリシロキサン組成物全体の約0.1~50ppmであり、この範囲内のいかなる範囲にあってもよい。20

#### 【実施例】

#### 【0022】

##### 実施例1

例として、窒素ガス雰囲気中で、19.9g(0.083モル)のC<sub>16-18</sub>-オレフィンを1000g(0.21モル)のシリルヒドリド末端ポリジメチルシロキサン及び5ppmのPt(Karstedt触媒として添加)と混合した。反応混合物を95で約4時間加熱攪拌して、オレフィンをシロキサンポリマーに付加させた。残留SiHの定量化学分析で、オレフィンのシロキサンへの付加で所望量の水素が消費されたことを確認した。以降の反応前に、この生成物を適宜単離してもよい。30

#### 【0023】

上記第一反応の生成物に6.5g(.062モル)の((M<sup>v-i</sup>)<sub>2</sub>Q)<sub>4</sub>樹脂を添加した。さらに5ppmのPtをKarstedt触媒として加え、反応混合物を95で約4時間加熱攪拌した。定量化学分析で、ビニル官能基とヒドリド官能基が所望の程度まで反応したことを確認した。40

#### 【0024】

この溶液に67.6g(.016モル)のビニル末端ポリジメチルシロキサンを加え、反応混合物を85で4時間に加熱した。粘度の劇的な上昇からヒドロシリル化反応が完了したことが確認された。

#### 【0025】

##### 実施例2

##### 溶媒補助反応

窒素ガス雰囲気中で、1.5g(0.006モル)のC<sub>16-18</sub>-オレフィンを75g(0.015モル)のシリルヒドリド末端ポリジメチルシロキサン及び5ppmのP50

t (Karstedt触媒として添加)と混合した。反応混合物を95で約4時間加熱攪拌してオレフィンをシロキサンポリマーに付加させた。残留SiHの定量化学分析で、オレフィンのシロキサンへの付加で所望量の水素が消費されたことを確認した。以降の反応前に、この生成物を適宜単離してもよい。

## 【0026】

上記第一反応の生成物に0.486g(0.0047モル)の((M<sup>v<sup>i</sup></sup>)<sub>2</sub>Q)<sub>4</sub>樹脂を添加した。さらに5ppmのPtをKarstedt触媒として加え、反応混合物を95で約4時間加熱攪拌した。定量化学分析で、ビニル及びヒドリド官能基が所望の程度まで反応したことを確認した。

## 【0027】

この溶液に5.07g(0.0012モル)のビニル末端ポリジメチルシロキサンを加え、反応混合物を85で4時間加熱した。粘度の劇的な上昇からヒドロシリル化反応が完了したことが確認された。反応混合物を冷却した。

## 【0028】

0.0098g(1.9×10<sup>-5</sup>モル)のアルキルアミンを加え、反応混合物を1時間攪拌した。75gのビニル末端ポリシロキサンをキャリア溶媒として溶液に加えた。Isopar Cを減圧蒸留で溶液から除去し、溶液中の生成物を残した。

## 【0029】

表1に、上述の経路に基づく様々な構造のミスト防止添加剤の合成例を示す。SiH/SiViny1は、反応に利用し得るシリルヒドリドのモル数と反応に利用し得るシリルビニルのモル数との比である。標記の化合物では、SiH/SiViny1比は0.2~2.75であるが、さらに広い使用可能な範囲は0.22~4.5である。

## 【0030】

表2に、本発明のミスト防止挙動を示す。測定は、ライン速度2000ft/minのパイロットコーラーを用いた2.5ミルのSC Rhin-Liner12紙での実験を行った。約2%のミスト防止添加剤を含む剥離紙用の標準シリコーン処方を用いて、目標値0.6~0.9ポンド/連で紙を塗工した。ミストはDust Track AeroSol Monitorを用いて測定した。観察される最高ミスト発生領域に吸気口を配置して、最大の期待値が得られるようにした。この位置は通常の環境試験を反映するものではなく、すべての作業条件下での特定の値を保証するものでもない。測定値は空気1m<sup>3</sup>当たりのミスト材料のmgを単位とし、値が低いほどミスト発生が少なく、望ましい。

## 【0031】

この結果は、本発明で製造したミスト防止剤では、ミスト防止添加剤を含まない対照組成物に比べ、2000ft/minでのミスト発生量が低減することを示している。驚くべきことに、ミスト量は多くの場合10分の1以下、時に約100分の1以下に低減する。

## 【0032】

## 【表1】

表 1: Anti Mist Additive Synthesis

例	オレフィン	(g)	シリルヒドリド	(g)	ppm Pt	SiH/SiVinyl	$((Mvi)_2Q)_4$ (g)	ppm Pt	MviD115Mvi
61	C16-18	6.0	MHD125MH	300	10	1.75	2.2	5	3.5
62	C16-18	6.0	MHD125MH	300	10	2.00	1.9	5	12.2
63	C16-18	3.2	MHD125MH	160	10	2.00	1.0	5	12.4
64	C16-18	19.9	MHD125MH	1000	5	2.00	6.5	5	131.8
65	C16-18	38.5	MHD125MH	1935	5	2.00	12.5	5	130.8
66	C16-18	8.9	MHD125MH	449	5	2.00	3.2	5	37.1

10

## 【0 0 3 3】

## 【表2】

Isopar C中で反応させ、溶媒をMviD115Mviと交換

例	オレフィン	(g)	シリルヒドリド	(g)	ppm Pt	Isopar C	SiH/SiVinyl	$((Mvi)_2Q)_4$ (g)	ppm Pt	MviD115Mvi	アミン	MviDxMvi
81	C16-18	8.9	MHD125MH	449	5	492	2.00	3.20	5	37.1	0.10	500
82	C16-18	2.0	MHD125MH	125	5	136	1.80	0.95	5	8.5	0.16	136.7
83	C16-18	2.2	MHD125MH	125	5	140	1.80	0.95	5	8.5	0.16	136.7

20

## 【0 0 3 4】

## 【表3】

表 2: ミスト防止測定値

ミスト防止添加剤#	2000 ft/minでのmg/m <sup>3</sup>	10
control	102.00	
61	0.40	
62	1.20	
63	0.57	
64	1.22	
65	3.80	
66	0.70	

20

Isopar C中で反応させ、溶媒をMviD115Mviと交換

ミスト防止添加剤#	2000 ft/minでのmg/m <sup>3</sup>	30
81	1.12	
82	1.16	
83	1.26	

## 【0035】

以上の実施例は本発明の例示にすぎず、本発明の特徴の一部を例示するためのものである。特許請求の範囲は、本発明を着想した通りの範囲で請求するものであり、本明細書に記載した実施例はあらゆる可能な実施形態から所定の実施形態を例示するものである。したがって、特許請求の範囲は、本発明の特徴を例示するために選択した実施例に限定されるものではない。特許請求の範囲において、内包的用語である「含んでなる」及びその派生語は、論理的には、例えば、特に限定されないが「から実質的になる」及び「からなる」のような様々な範囲の異なる語句も内在し、かつ包含する。必要に応じて範囲を規定したが、これらの範囲はその上下限間のすべての部分範囲を包含する。これらの範囲内での様々な変更は当業者には自明であり、既に公知でなければ、これらの変更も可能な場合には特許請求の範囲に含まれると解すべきである。また、科学技術の進歩によって、表現の不正確さから本明細書で想定していない均等物や置換物が可能となることも予想されるが、これらの変更も可能な場合には特許請求の範囲に含まれると解すべきである。本明細書で引用した米国特許の開示内容は、援用によって本明細書の内容の一部をなす。

40

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/35184
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L83/04 C09D183/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C09D C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 108 208 A (GEN ELECTRIC) 16 May 1984 (1984-05-16) examples ---	1-30
A	EP 0 980 903 A (DOW CORNING) 23 February 2000 (2000-02-23) paragraph '0070! ---	1-30
A	EP 0 652 257 A (DOW CORNING) 10 May 1995 (1995-05-10) examples ---	1-30
P,A	EP 1 277 786 A (WACKER CHEMIE GMBH) 22 January 2003 (2003-01-22) examples ---	1-30 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the International filing date		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
** later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
*&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  16 March 2004		Date of mailing of the International search report  23/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Kolitz, R

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No PCT/US 03/35184
---

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 1 323 768 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2 July 2003 (2003-07-02) examples -----	1-30

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/US 03/35184

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0108208	A	16-05-1984	AT AT BR DE DE EP EP FI JP JP JP JP JP JP KR	33847 T 66008 T 8305030 A 3376429 D1 3382370 D1 0108208 A2 0216376 A1 833113 A 1637725 C 2043223 A 3002889 B 1038414 B 1555160 C 59084953 A 8600603 B1	15-05-1988 15-08-1991 24-04-1984 01-06-1988 12-09-1991 16-05-1984 01-04-1987 11-03-1984 31-01-1992 13-02-1990 17-01-1991 14-08-1989 23-04-1990 16-05-1984 22-05-1986
EP 0980903	A	23-02-2000	US EP JP KR	6124419 A 0980903 A2 2000080282 A 2000017286 A	26-09-2000 23-02-2000 21-03-2000 25-03-2000
EP 0652257	A	10-05-1995	CA EP FI JP US	2134725 A1 0652257 A2 945213 A 7188562 A 5468816 A	06-05-1995 10-05-1995 06-05-1995 25-07-1995 21-11-1995
EP 1277786	A	22-01-2003	DE DE EP JP US	10135305 A1 10212659 A1 1277786 A1 2003048987 A 2003055194 A1	06-02-2003 09-10-2003 22-01-2003 21-02-2003 20-03-2003
EP 1323768	A	02-07-2003	DE CN EP JP PL US	10161334 A1 1425724 A 1323768 A1 2003226840 A 357489 A1 2003134043 A1	17-07-2003 25-06-2003 02-07-2003 15-08-2003 16-06-2003 17-07-2003

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 キルガー , ジョン・アルフレッド

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ロイヤル・オーク・ドライブ、18番

(72)発明者 クア , エド温イン・シー

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ウォルナット・ドライブ、501番

(72)発明者 カミングス , ジョン・エイ

アメリカ合衆国、12831、ニューヨーク州、ガンスヴォート、ヤンデル・ヤード、8番

F ターム(参考) 4J038 CB00 DL03 KA07 NA23 NA24 NA27

4J246 AA03 AA19 AB14 BA340 BB02X BB020 BB021 BB14X BB140 CA01U  
CA01X CA010 CA24X CA240 FA221 FA222 FA372 FA432 FC161 GA04  
GC06 HA22