

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第4744139号  
(P4744139)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011.5.20)

(51) Int.Cl.

F I

C09D 183/05 (2006.01)

C O 9 D 183/05

**C09J 183/05 (2006.01)**

C O 9 J 183/05

譜求項の数 15 (全 49 頁)

|               |                               |           |                      |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2004-501507 (P2004-501507)  | (73) 特許権者 | 596012272            |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年4月29日 (2003. 4. 29)      |           | ダウ・コーニング・コーポレーション    |
| (65) 公表番号     | 特表2005-529989 (P2005-529989A) |           | アメリカ合衆国48686ミシガン州ミッド |
| (43) 公表日      | 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)      |           | ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2003/013214             |           | 2200                 |
| (87) 国際公開番号   | W02003/093369                 | (74) 代理人  | 100110423            |
| (87) 国際公開日    | 平成15年11月13日 (2003. 11. 13)    |           | 弁理士 曾我 道治            |
| 審査請求日         | 平成18年3月15日 (2006. 3. 15)      | (74) 代理人  | 100084010            |
| (31) 優先権主張番号  | 60/377, 505                   |           | 弁理士 古川 秀利            |
| (32) 優先日      | 平成14年5月1日 (2002. 5. 1)        | (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             |
|               |                               | (74) 代理人  | 100122437            |
|               |                               |           | 弁理士 大宅 一宏            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化コーティング及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

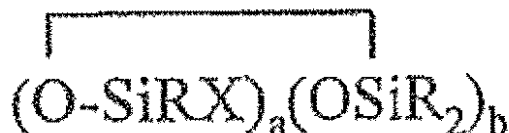
【請求項 1】

硬化コーティングの調製方法であって、

(I) (A) 少なくとも 2 つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも 1 つの化合物；

(B) 1分子につき少なくとも3つのシリコン結合水素原子を含有する、少なくとも1つの有機水素シリコン化合物であって、式(III)：

【化 1】



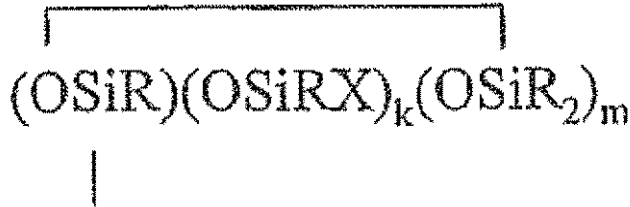
により記述され、式中、各 R は独立に、水素原子、および脂肪族不飽和部分のない 1 ~ 20 炭素原子を含む 1 価の炭化水素基から選択され、a は 1 ~ 18 の整数であり、b は 1 ~ 19 の整数であり、a + b は 3 ~ 20 の整数であり、各 X は独立に、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または - Z - R<sup>4</sup> 基から選択された官能基であり、ここで各 Z は独立に、酸素、および 2 ~ 20 炭素原子を含む 2 価の炭化水素基から選択され、各 R<sup>4</sup> 基は独立に、- BR<sub>11</sub>Y<sub>12</sub>-、または式 (IV) :

$$(Y_{3-p}R_pSiO_{1/2})_c(Y_{2-p}R_pSiO_{2/2})_d(Y_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e$$

$O_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f(CR_qY_{1-q})_g(CR_rY_{2-r})_h(O(CR_sY_{2-s}))_i(CR_tY_{3-t})_j$

により記述される基から選択され、ここでBはボロンであり、各Rは前に定義された通りであり、 $c + d + e + f + g + h + i + j$ の合計は少なくとも2であり、nは0～3の整数であり、oは0～2の整数であり、pは0～1の整数であり、qは0～1の整数であり、rは0～2の整数であり、sは0～2の整数であり、tは0～3の整数であり、uは0～2の整数であり、各Yは独立に、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、またはZ-G基から選択された官能基であり、ここでZは前に定義した通りであり、各Gは式(V)：

【化2】



により記述されるシクロシロキサンであり、式中、RおよびXは前に記載した通りであり、kは0～18の整数であり、mは0～18の整数であり、 $k + m$ は2～20の整数であり、但し、式(IV)において、Y基の内の1つは、 $R^4$ 基に結合しているZ基により式(III)のシクロシロキサンへと置き換えられ、更に、式(III)の少なくとも1つのX基が、 $-Z-R^4$ 基であり、 $g + h + i + j > 0$ の場合、 $c + d + e + f > 0$ であり；Zが2価の炭化水素基である場合、 $a = 1$ 、 $c = 2$ 、 $e + f + g + h + i + j = 0$ 、および $d > 0$ であり、その時少なくとも1つのd単位（つまり、 $Y_{2-o}R_oSiO_{2/2}$ ）が $-Z-G$ 基を含有するか、または、c単位（つまり、 $Y_{3-n}R_nSiO_{1/2}$ ）が $-Z-G$ 基を持たないかもしくは少なくとも2つの $-Z-G$ 基を持つ、有機水素シリコン化合物；および

(C) この反応を触媒するに十分な量で存在する白金族金属含有触媒を混合し；

(II) (I)からのこの混合物を、基材の表面上にコーティングし；ならびに

(III) 該コーティングおよび該基材を、該コーティングを硬化させるに十分な量の(i)熱および(ii)照射から選択されるエネルギー源にさらすステップを含む当該方法。

【請求項2】

bが2～19の整数であり、cが0～50の整数であり、dが0～5000の整数であり、eが0～48の整数であり、fが0～24の整数であり、gが0～50の整数であり、hが0～50の整数であり、iが0～50の整数であり、jが0～50の整数である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

cが2～15の整数であり、dが0～1000の整数であり、eが0～13の整数であり、fが0～6の整数であり、gが0～20の整数であり、hが0～20の整数であり、iが0～20の整数であり、jが0～15の整数である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

各Rは独立に、水素原子、1～8炭素原子を含むアルキル基、または6～9炭素原子を含むアリール基から選択され、各Xは $Z-R^4$ 基であるかまたは独立に、クロロ、メトキシ、イソプロポキシ、ならびに、式(III)または(V)への前駆体シロキサンからのSiHとの、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエポキシド、およびアリルグリシジルエーテルからのアルケニル基のヒドロシリル化由来の基から選択され、ここでZは2価の炭化水素基であり、 $R^4$ が、 $-R_2SiO(R_2SiO)_dSiR_2-Z-G$ 、 $-R_2SiOSiR_3$ 、 $-R_2SiOSiR_2-Y$ 、 $-RSi(OSiR_3)$

10

20

30

40

50

2、から選択され、ここで、d は 1 ～ 50 の整数であり、Z、G および R は以前に記載された通りである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 5】**

各 R 基が独立に、水素、メチル、 - メチルスチリル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、およびノナフルオロブチルエチルから選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

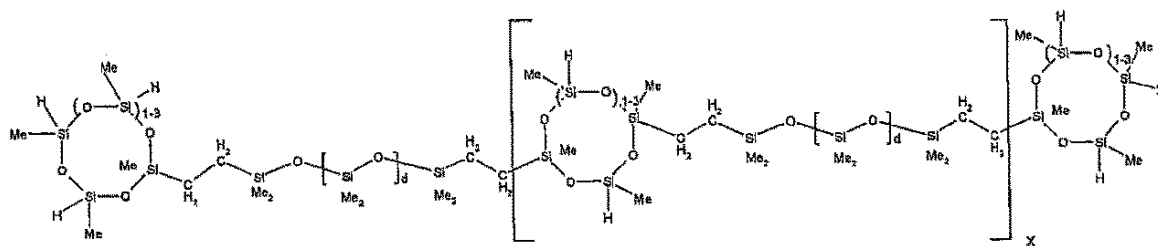
**【請求項 6】**

R がメチルであり、d が平均 8 である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

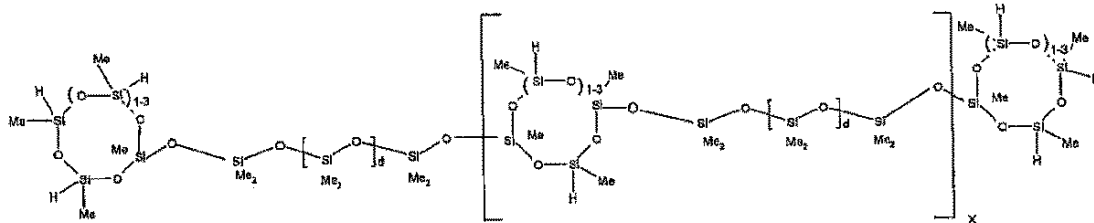
**【請求項 7】**

成分 (B) が、以下の構造式：

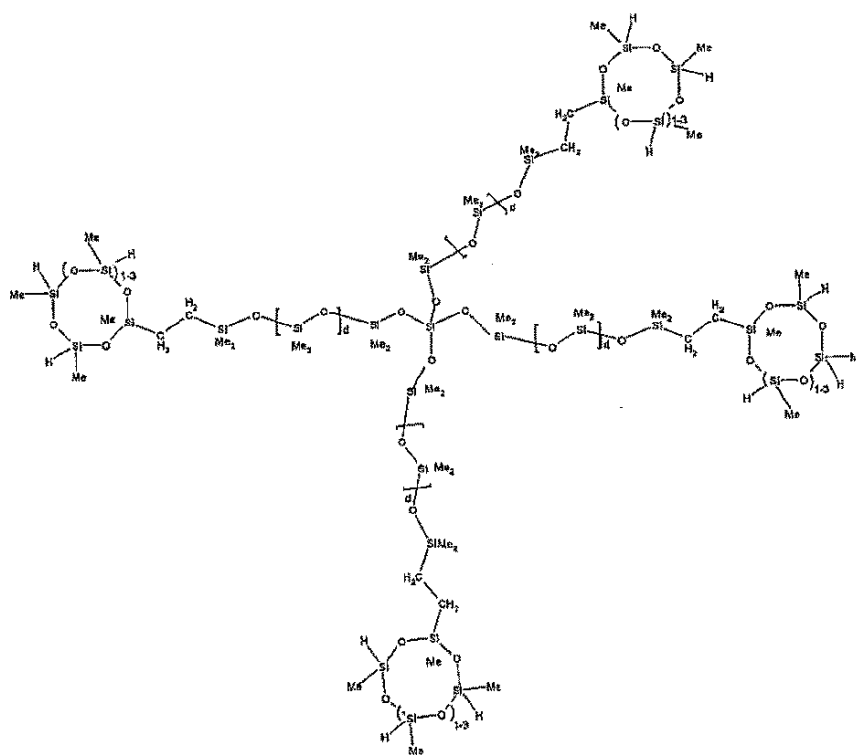
【化 3】



10



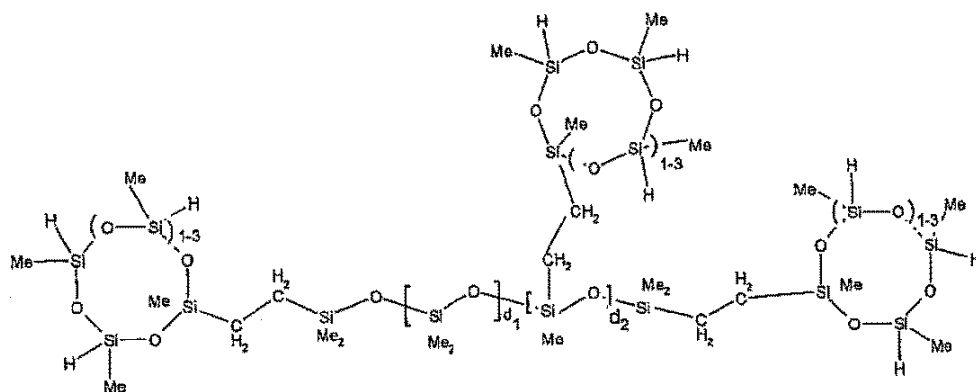
20



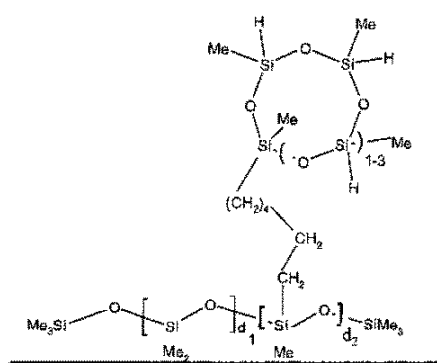
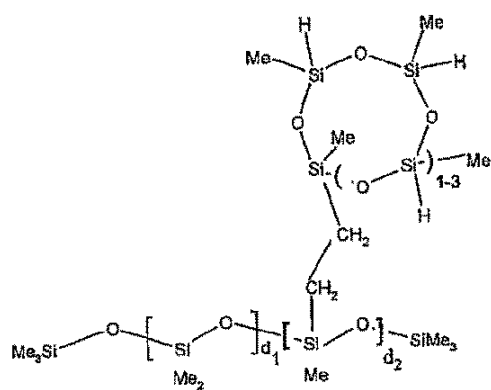
30

40

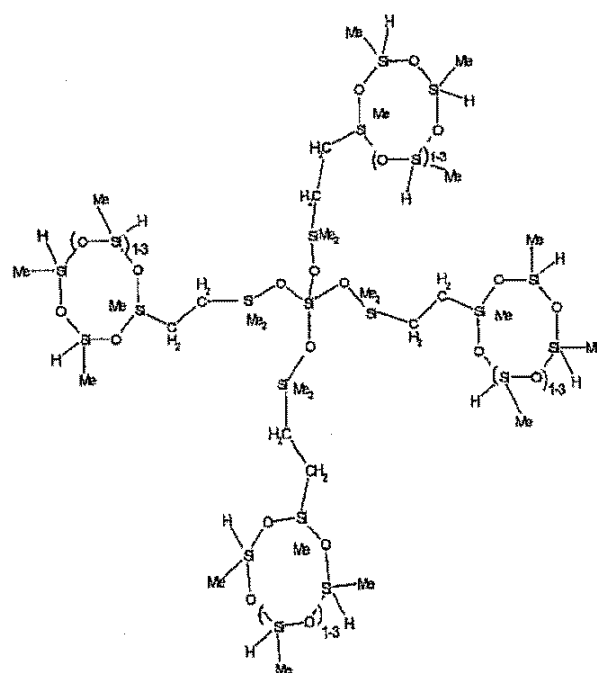
【化 4】



10



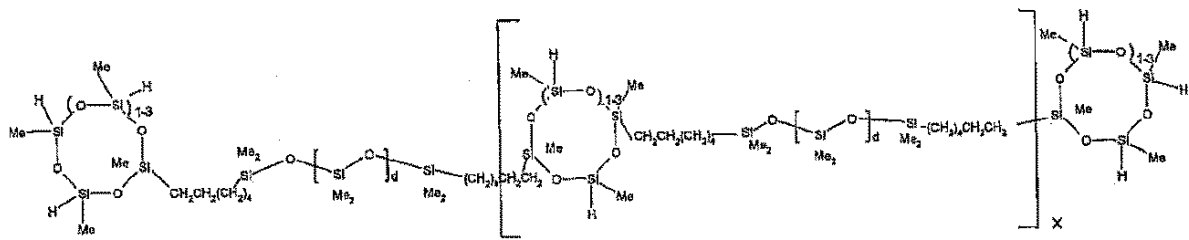
20



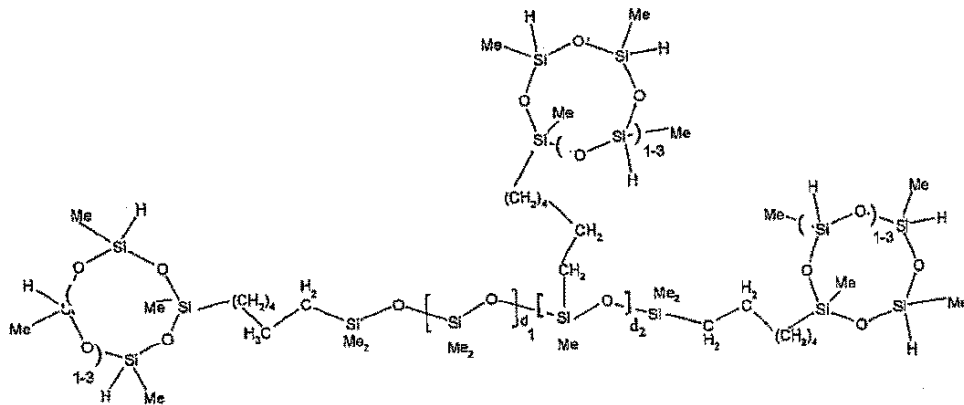
30

40

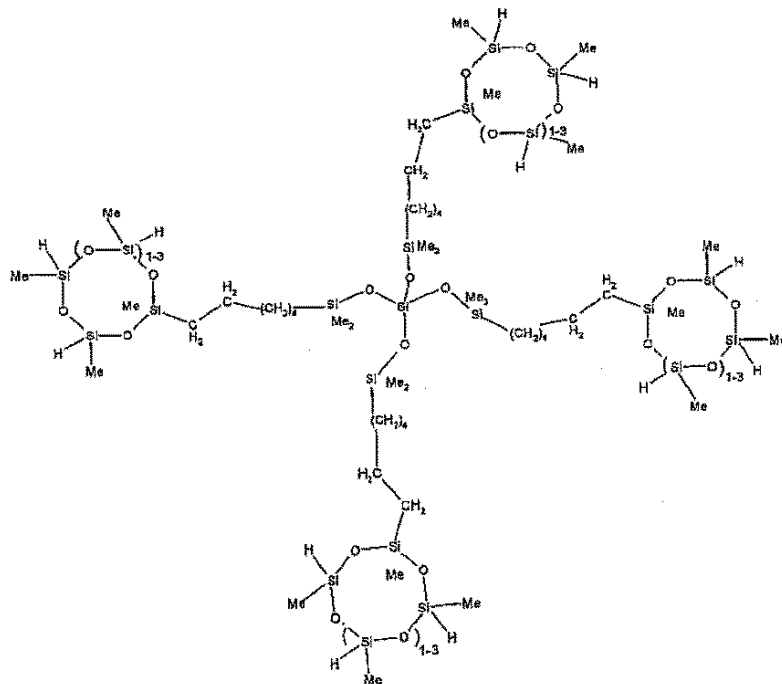
## 【化 5】



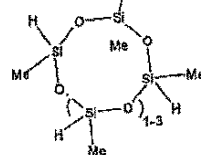
10



20



30



40

から選択され、式中、Meがメチルであり、 $d^1 + d^2 = d$ であり、xが1～100の範囲であり得る、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項8】

成分(B)が、以下の構造式：

により記述され、式中、Meがメチルであり、dが平均8であり、xが1～15の整数である、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

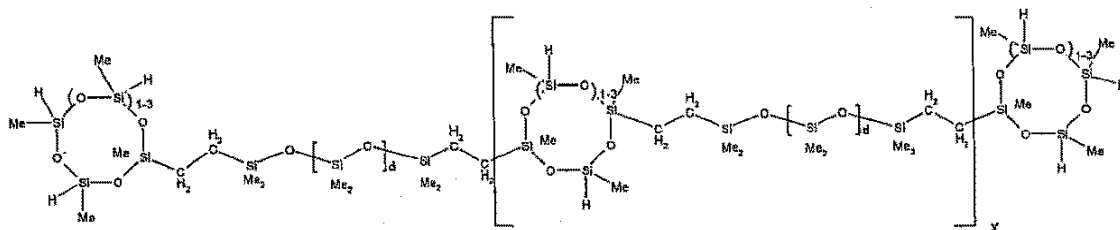
成分（Ｂ）が、前記構造式により記述され、式中、そのＳｉ－Ｈ結合の５～７０％が、炭化水素、オキシ炭化水素、または官能基により置き換えられる、請求項７または８に記載の方法。

成分（Ｂ）が、前記構造式により記述され、式中、そのＳｉＨ結合の５～５０％が、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化由来の官能基（プロピルグリシジルエーテル基）またはビニルシクロヘキシルエポキシドのヒドロシリル化由来の官能基、アルキル基、またはアルケニル基により置き換えられる、請求項７または８に記載の方法。

成分（Ｂ）が、前記構造式により記述され、式中、そのＳｉＨ結合の１０～３０％が、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化由来の官能基（プロピルグリシジルエーテル基）により置き換えられる、請求項７または８に記載の方法。

前記化合物が、5 ~ 50,000 mPa・s の粘度を持つ、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

成分（Ａ）が、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルビニルシロキサンコポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルビニルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリメチルビニルシロキサンポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリメチルヘキセニルシロキサンポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、およびヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - モノメチルシルセスキオキサン）ポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ビニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン）コポリマー；トリメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ビニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン）ポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - モノメチルシルセスキオキサン）ポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ヘキセニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン）コポリマー；トリメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ヘキセニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン）ポリマー、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）コポリマー、ヘキセ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）コポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ビニルメチルシロキサン - シリケート）コポリマー、およびトリメチルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ヘキセニルメチルシロキサン - シリケート）コポリマー、ビニルシロキシまたはヘキセニルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ヒドロカルビルコポリマー）、ビニルシロキシ末端またはヘキセニルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ヒドロカルビルコポリマー）を含む。



ルシロキシ末端ポリ（ジメチルシロキサン - ポリオキシアルキレン）ブロックコポリマー、アルケニルオキシジメチルシロキシ末端ポリイソブチレン、およびアルケニルオキシジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリイソブチレンブロックコポリマーから選択される、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

（IV）ステップ（III）後のコーティング上に感圧接着剤を適用することを更に含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法により調製される、硬化コーティング。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化コーティング及びその調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロシリル化により硬化する、シリコンを主体とした組成物は、コーティング剤、エラストマー、接着剤、泡または液体を生産する幅広い種々の適用において有用である。シリコン解放性コーティングの領域では、シリコン組成物は、相対的に非接着性の表面が求められる適用において、有用である。面が1つのライナー、例えば、感圧接着ラベル用基紙が、該ラベルの接着性に影響を及ぼすことなく、該ラベルを一時的に保持するのに、通常適応される。面が2つのライナー、例えば、面が2つの移行テープ用の介在紙が、面が2つの自己接着テープまたは接着フィルムの、保護および望まれる解離特性を確保するのに利用される。基材、例えば、単一の側のライナーは、シリコン主体の解放性コーティング組成物を該基材上へ適用し、引き続いて該組成物を例えば熱的に開始されるヒドロシリル化により硬化させることにより、コーティングされる。

20

【0003】

ヒドロシリル化により硬化する、シリコンを主体とした組成物の基本的な構成は、アルケニル化ポリジ有機シロキサン、典型的には、末端アルケニル基を有する直鎖ポリマー；該アルケニル化ポリジ有機シロキサンを架橋させるように設計された、ポリ有機水素シロキサン架橋剤；およびこの架橋反応を触媒する触媒である。しばしば、第4の構成成分である、予め要請される硬化温度を下回っての硬化の開始を防ぐように設計された阻害剤も、該組成物に包含される。

30

【0004】

これらの3つの必須構成成分および任意に該阻害剤を持つ、シリコン主体の解放性剥離コーティング組成物は、一般的にはプレミアム解放性コーティング組成物として言及される。剥離コーティングからの剥離力のレベルをコントロールするためには、シリコン主体の剥離コーティング組成物が、一般的には剥離調節剤として知られる添加剤を含有することが、一般的に行われるようになってきている。該剥離調節剤は通常、プレミアム剥離コーティング組成物において、前記アルケニル化ポリジ有機シロキサンの割合を置き換えるものである。

40

【0005】

ヒドロシリル化により硬化する組成物の性能における向上は、例えば、硬化しやすさ、つまり、相対的に低い温度での硬化時間における減少、処方されたバス（bath）の延長された作動時間、つまり、より長い薄膜およびバルクとしてのバス・ライフ、基材へのコーティングの滞留性、および特に、剥離コーティングのような高い触媒コーティング用であり、減少された触媒濃度およびこれ故に減少されたコストでの、これらの領域における優れた性能の維持に関して、間断なく探索され続けている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50



本発明の1つの目的は、優れた硬化および滞留特性を維持しつつ、向上したバス・ライフを有する組成物を用いた硬化コーティングの調製方法を提供することである。もう1つ別の目的は、低く抑えられた触媒濃度においてさえもこれらの特性を持つ組成物を用いた硬化コーティングの調製方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、硬化コーティングの調製方法であって、

(I)

(A) 少なくとも2つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも1つの化合物；

(B) 1分子につき少なくとも3つのシリコン結合水素原子を含有する、少なくとも1つの有機水素シリコン化合物であって、式(III)：

10

【0008】

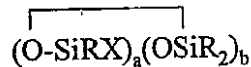
本発明は、

(A) 少なくとも1つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも1つの化合物；

(B) 1分子につきシリコンに結合した水素原子を少なくとも1つ含有する、少なくとも1つの有機水素シリコン化合物であって、式(III)：

【0009】

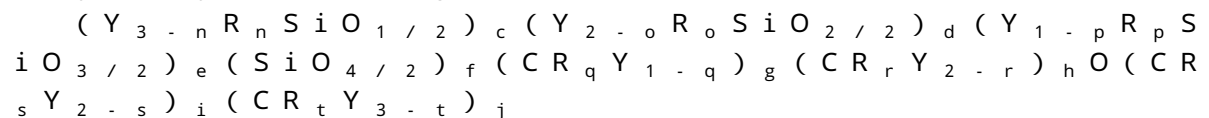
【化1】



20

【0010】

により記述され、式中、各Rは独立に、水素原子、および脂肪族不飽和部分のない1～20炭素原子を含む1価の炭化水素基から選択され、aは1～18の整数であり、bは1～19の整数であり、a+bは3～20の整数であり、各Xは独立に、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または-Z-R<sup>4</sup>基から選択された官能基であり、ここで各Zは独立に、酸素および2～20炭素原子を含む2価の炭化水素基から選択され、各R<sup>4</sup>基は独立に、-BR<sub>u</sub>Y<sub>2-u</sub>、-SiR<sub>v</sub>Y<sub>3-v</sub>、または式(IV)：



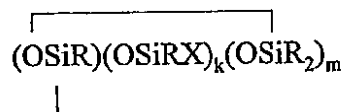
30

により記述される基から選択され、ここでBはボロン（ホウ素）であり、各Rは前に定義された通りであり、c+d+e+f+g+h+i+jの合計は少なくとも2であり、nは0～3の整数であり、oは0～2の整数であり、pは0～1の整数であり、qは0～1の整数であり、rは0～2の整数であり、sは0～2の整数であり、tは0～3の整数であり、uは0～2の整数であり、vは0～3の整数であり、各Yは独立に、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、またはZ-G基から選択された官能基であり、ここでZは前に定義した通りであり、各Gは式(V)：

40

【0011】

【化2】



【0012】

により記述されるシクロシロキサンであり、式中、RおよびXは前に記載した通りであり、kは0～18の整数であり、mは0～18の整数であり、k+mは2～20の整数であり、但し、式(IV)において、Y基の内の1つは、R<sup>4</sup>基に結合しているZ基により式

50

( I I I ) のシクロシロキサンへと置き換えられ、更に  $g + h + i + j > 0$  の場合、 $c + d + e + f > 0$  である；および

( C ) この反応を触媒するに充分な量で存在する白金族金属含有触媒を混合し；

( I I ) ( I ) からのこの混合物を、基材の表面上にコーティングし；ならびに

( I I I ) 該コーティングおよび該基材を、該コーティングを硬化させるに充分な量の ( i ) 熱および ( i i ) 照射から選択されるエネルギー源にさらすステップを含む当該方法に関する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、

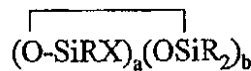
( I )

( A ) 少なくとも 2 つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも 1 つの化合物；

( B ) 1 分子につき少なくとも 3 つのシリコン結合水素原子を含有する、少なくとも 1 つの有機水素シリコン化合物であって、式 ( I I I )：

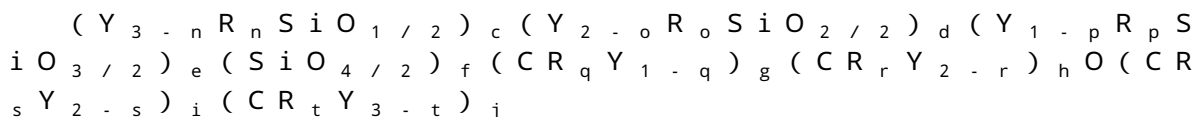
【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



【 0 0 1 5 】

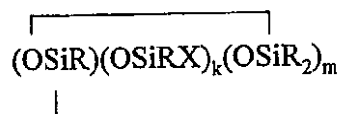
により記述され、式中、各 R は独立に、水素原子、および脂肪族不飽和部分のない 1 ~ 20 炭素原子を含む 1 価の炭化水素基から選択され、a は 1 ~ 18 の整数であり、b は 2 ~ 19 の整数であり、a + b は 3 ~ 20 の整数であり、各 X は独立に、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または - Z - R<sup>4</sup> 基から選択された官能基であり、ここで各 Z は独立に、酸素および 2 ~ 20 炭素原子を含む 2 価の炭化水素基から選択され、各 R<sup>4</sup> 基は独立に、- B R<sub>u</sub> Y<sub>2-u</sub>、- S i R<sub>v</sub> Y<sub>3-v</sub>、または式 ( I V )：



により記述される基から選択され、ここで B はボロン（ホウ素）であり、各 R は前に定義された通りであり、c + d + e + f + g + h + i + j の合計は少なくとも 2 であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、o は 0 ~ 2 の整数であり、p は 0 ~ 1 の整数であり、q は 0 ~ 1 の整数であり、r は 0 ~ 2 の整数であり、s は 0 ~ 2 の整数であり、t は 0 ~ 3 の整数であり、u は 0 ~ 2 の整数であり、v は 0 ~ 3 の整数であり、各 Y は独立に、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または Z - G 基から選択された官能基であり、ここで Z は前に定義した通りであり、各 G は式 ( V )：

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】



【 0 0 1 7 】

により記述されるシクロシロキサンであり、式中、R および X は前に記載した通りであり、k は 0 ~ 18 の整数であり、m は 0 ~ 18 の整数であり、k + m は 2 ~ 20 の整数であり、但し、式 ( I V ) において、Y 基の内の 1 つは、R<sup>4</sup> 基に結合している Z 基により式 ( I I I ) のシクロシロキサンへと置き換えられ、更に  $g + h + i + j > 0$  の場合、 $c + d + e + f > 0$  である；および

10

20

30

40

50

(C) この反応を触媒するに十分な量で存在する白金族金属含有触媒を混合し；

(II) (I) からのこの混合物を、基材の表面上にコーティングし；ならびに  
(III) 該コーティングおよび該基材を、該コーティングを硬化させるに十分な量の  
(i) 熱および (ii) 照射から選択されるエネルギー源にさらす  
ステップを含む当該方法により調製される、硬化コーティングに関する。

【0018】

本明細書中で使用される場合、用語「脂肪族不飽和部分」とは、炭素 - 炭素多重結合に関するものである。更に、本明細書中で使用される場合、用語「化合物」とは、他に示唆されなければ、特定の分子の同定を持つ化学物質であるか、またはこのような物質、例えばポリマー物質の混合物から出来ている。用語「ヒドロシリル化」は、シリコンに結合した水素を含有する有機シリコン化合物の、脂肪族不飽和部分を含有する化合物への添加を意味し、本願において記載されるヒドロシリル化のプロセスにおいては、それは、白金族含有触媒が、シリコンに結合した水素原子を持つ有機シリコン化合物の、オレフィン性またはアセチレン性不飽和部分を持つ脂肪族不飽和化合物への添加に効果を与えるのに使用されるプロセスに関する。

【0019】

成分(A)は、少なくとも2つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも1つの化合物を含む。成分(A)の化合物は、直鎖、分岐、樹脂性、または環状であり得、少なくとも2つの脂肪族不飽和部分があれば、モノマー(単量体)またはポリマー(コポリマー、ターポリマー等を包含する)であり得る。本発明において有用な脂肪族不飽和部分を含有する化合物は、アルケニル(オレフィン性としても記載される)不飽和基またはアルキニル(アセチレン性としても記載される)不飽和基を持つ。これらの化合物はヒドロシリル化の当業界においてよく知られ、米国特許第3,159,662号(Ashby)、米国特許第3,220,972号(Lamoreaux)、および米国特許第3,410,886号(Joy)のような特許において開示され、これらの化合物の開示が、本明細書中で援用される。これらの不飽和化合物が、炭素および水素以外の元素を含有する場合は、これらの元素が、酸素、窒素、シリコン、ハロゲン、またはこれらの組み合わせであることが好ましい。

【0020】

成分(A)の脂肪族不飽和化合物は、2つ以上の炭素 - 炭素多重結合を含有することが出来る。用いられ得るこれらの脂肪族不飽和炭化水素の代表例は、ジオレフィン、例えば、ジビニルベンゼン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、および1-ブテン-3-インを包含する。

【0021】

酸素含有脂肪族不飽和化合物もまた、成分(A)用に使用され得、特に、この不飽和部分が、ビニルシクロヘキシルエポキシド、アリルグリシジルエーテル、メチルビニルエーテル、ジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、エチレングリコールのモノアリルエーテル、アリルアルデヒド、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、アリルアクリレート、メチルメタクリレート、アリルメタクリレート、ビニル酢酸(vinylacetic acid)、ビニルアセテート(vinyl acetate)、およびリノレン酸のようなエチレン性である場合である。

【0022】

ジヒドロフランおよびジヒドロピランのような、環中に脂肪族不飽和部分を含有するヘテロ環状化合物は、本発明用の成分(A)として適してもいる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

前記脂肪族不飽和化合物のハロゲン化された誘導体が、成分(A)として用いられ得、アシルクロリド同様、カルボニル性炭素原子以外の炭素原子上にハロゲン置換基を含有する化合物をも包含する。このようなハロゲン含有化合物は、例えば、塩化ビニルおよびビニルクロロフェニルエステルを包含する。

## 【 0 0 2 4 】

アクリロニトリル、N - ビニルピロリドン、シアン化アルキル、ニトロエチレン等のような窒素置換基を含有する不飽和化合物は、本発明の実施において有用でもある。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の実施において成分 ( A ) として有用な他の化合物は、少なくとも 2 つの脂肪族不飽和部分があれば、前記の種々の化合物のポリマー ( コポリマー、ターポリマー等を含む ) を包含する。例は、2 ~ 20 炭素原子を持つオレフィン性モノマーおよび 4 ~ 20 炭素原子を持つジエン由来のポリマー；ならびに、スチレン、パラ - アルキルスチレン、パラ - メチルスチレンを含むビニル芳香族モノマーのような ビニル芳香族モノマー のポリマーを包含する。これらの化合物もまた、ポリ ( ジエン ) および誘導体であり得る。ジエン由来の殆どのポリマーは通常、主鎖または側鎖上に、不飽和エチレン性単位を含有する。代表例は、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリブテニレン、アルキルが 1 ~ 20 炭素原子を持つアルキル基を含むポリ ( アルキルブテニレン )、ポリ ( フェニルブテニレン )、ポリペンテニレン、天然ゴム ( ポリイソブレンの 1 形態 ) ；およびブチル化ゴム ( イソブチレンおよびイソブレンのコポリマー ) を包含する。

10

## 【 0 0 2 6 】

成分 ( A ) の化合物もまた、脂肪族不飽和部分を持つハロゲン化オレフィンポリマーであり得る。脂肪族不飽和部分を持つハロゲン化オレフィンポリマーの代表例は、パラ - メチルスチレンとのイソモノオレフィンのコポリマーのベンジル位にハロゲンを導入する臭素化から結果得られるポリマー ( 米国特許第 5 , 1 6 2 , 4 4 5 号 )、ハロゲン化ポリブタジエン、ハロゲン化ポリイソブチレン、ポリ ( 2 - クロロ - 1 , 3 - ブタジエン )、ポリクロロブレン ( 8 5 % トランス )、ポリ ( 1 - クロロ - 1 - ブテニレン ) ( ネオブレン ( 商標 ) )、およびクロロスルホン化ポリエチレンを包含する。

20

## 【 0 0 2 7 】

脂肪族不飽和部分を持つ成分 ( A ) の化合物もまた、ビニルエーテル基、アクリレート基、メタクリレート基、およびエポキシ官能基のような、前記の他の化合物を含有するポリマーを包含し得る。

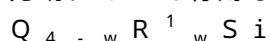
## 【 0 0 2 8 】

本発明において、成分 ( A ) として用いられ得る特に有用なタイプの化合物は、有機シリコン化合物およびシリコン修飾有機化合物としてよく言及される化合物のような、シリコンを含有するものである。これらの有用な有機シリコン化合物は、1 分子につき、シリコンに結合した少なくとも 2 つの脂肪族不飽和部分を持つ。このような脂肪族不飽和有機シリコン化合物は、シラン、ポリシラン、シロキサン、シラザン同様、アルキレン若しくはポリアルキレン基若しくはアリーレン基のような炭化水素基と共に結合されたシリコン原子を含有するモノマーもしくはポリマー材料をも包含する。本発明において有用なシリコン修飾有機化合物は、シランもしくはシロキサンセグメントとして結合された少なくとも 1 つのシリコン原子を持つ、前記のような有機モノマーもしくはポリマーを包含する。これらのシリコン含有単位は脂肪族不飽和部分を含有し得、該有機ポリマー鎖上の末端および / またはペンダント ( pendant ) 位に、またはコポリマーとして結合され得る。

30

## 【 0 0 2 9 】

本発明において有用なシランは、式 ( I ) :



により記述され得、式中、各  $R^1$  は、脂肪族不飽和部分のない 1 ~ 20 炭素原子を含む 1 価の独立に選択された炭化水素ラジカルであり、各 Q は独立に、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持つ 2 ~ 20 炭素原子を含む 1 価の炭化水素基、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持つ 2 ~ 20 炭素原子を含む 1 価のオキシ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、またはアシル基から選択され、但し、少なくとも 1 つの Q 基は、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持つ。

40

## 【 0 0 3 0 】

シランの例は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメ

50

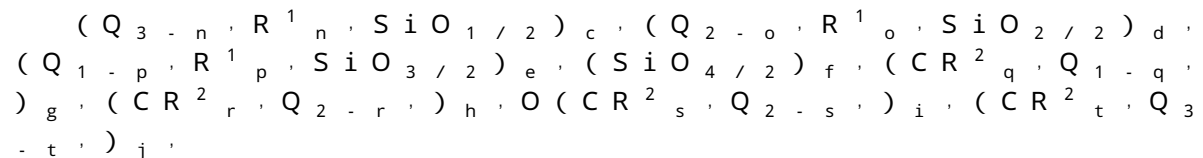
チルシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ジビニルジメチルシラン、ジアリルジメチルシラン、ヘキセニルジメチルクロロシラン、ヘキセニルメチルジクロロシラン、およびビニルトリアセトキシシランを包含する。

#### 【0031】

シラン修飾有機ポリマーの例は、オレフィン、イソモノオレフィン、ジエン、エチレンもしくはプロピレンオキシド、ならびに、米国特許第6,177,519号および米国特許第5,426,167号において議論されたような、イソモノオレフィンおよびビニル芳香族モノマーのシラングラフトコポリマーのような、2～20炭素原子を持つビニル芳香族モノマー由来の、シリル化ポリマーである。他の代表的なシリコン修飾有機ポリマーは、ビニルシロキシ-、アリルシロキシ-、およびヘキセニルシロキシ-有機ポリマーの  
10  
ようなアルケニルシロキシ官能性ポリマー、ならびにシロキサン-有機ブロックコポリマーにより例示されるが、これらに限定されない。

#### 【0032】

好ましい有機シリコンポリマーおよびシリコン修飾有機ポリマーは、式(II)：



により記述され得、ここで各 $R^1$ および $Q$ 基は前に定義された通りであり、各 $R^2$ は独立に、ハロゲン原子、または1～20の炭素原子を含む脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基から選択され、 $c' + d' + e' + f' + g' + h' + i' + j'$ の合計は少なくとも2であり、 $n'$ は0～3の整数であり、 $o'$ は0～2の整数であり、 $p'$ は0～1の整数であり、 $q'$ は0～1の整数であり、 $r'$ は0～2の整数であり、 $s'$ は0～2の整数であり、 $t'$ は0～3の整数であり、但し $g' + h' + i' + j' > 0$ の場合、 $c' + d' + e' + f' > 0$ である。  
20

#### 【0033】

式(I)および(II)において、各 $R^1$ 基は、脂肪族不飽和部分のない、1～20炭素原子を含む、独立に選択された1価の炭化水素基である。各 $R^1$ 基は、直鎖、分岐、または環状であり得る。 $R^1$ は非置換、またはハロゲン原子により置換され得る。 $R^1$ の1価の炭化水素基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、クロロメチルおよびデシルのようなアルキル基、シクロヘキシルのような環状脂肪族(脂環式)基、フェニル、トリル、キシリルおよびクロロフェニルのようなアリール基、ベンジル、スチリルおよび-メチルスチリルのようなアラルキル基により、例示され得る。各 $R^1$ 基は、独立に選択された1～8炭素原子を含むアルキル基または6～9炭素原子を含むアリール基であることが好ましい。各 $R^1$ 基が、メチル、  
30  
-メチルスチリル、3,3,3-トリフルオロプロピル、およびノナフルオロブチルエチルから独立に選択されることが、最も好ましい。各 $R^1$ 基は、望まれるように、同一または異なり得る。

#### 【0034】

式(II)において、各 $R^2$ は、独立に選択された、水素原子、または1～20炭素原子を含み脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基である。 $R^2$ の各1価の炭化水素基は、直鎖、分岐、または環状であり得る。 $R^2$ の各1価の炭化水素基は、非置換、またはハロゲン原子により置換され得る。 $R^2$ の1価の炭化水素基は、 $R^1$ の1価の前記炭化水素基に関して上述したように、例示され得る。各 $R^2$ 基は、独立に選択された、水素原子、1～8炭素原子を含むアルキル基、または6～9炭素原子を含むアリール基であることが好ましい。各 $R^2$ が水素であることが、最も好ましい。各 $R^2$ は、望まれるように、同一または異なり得る。  
40

#### 【0035】

式(I)および(II)において、各 $Q$ は独立に、2～20炭素原子を含み少なくとも1つの脂肪族不飽和部分を持つ1価の炭化水素基、2～20炭素原子を含み少なくとも1  
50

つの脂肪族不飽和部分を持つ 1 価のオキシ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、またはアシル基から選択されるが、但し、少なくとも 1 つの Q 基が、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持っている。

【0036】

Q の脂肪族不飽和部分は、炭化水素鎖に対するペンダント位に、該炭化水素鎖の末端に、またはこれら両方に見出され得、末端の位置が好ましい。各 1 価の炭化水素基およびオキシ炭化水素基は、直鎖、分岐、または環状であり得る。

【0037】

少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持つ 2 ~ 20 炭素原子を含む Q の 1 価の炭化水素基の例は、ビニル、アリル、3 - ブテニル、4 - ペンテニル、5 - ヘキセニル、シクロヘキセニル、6 - ヘプテニル、7 - オクテニル、8 - ノネニル、9 - デセニル、10 - ウンデセニルのようなアルケニル基、ならびに、4 ~ 20 炭素原子を含む、4, 7 - オクタジエニル、5, 8 - ノナジエニル、5, 9 - デカジエニル、6, 11 - ドデカジエニル、4, 8 - ノナジエニルおよび 7, 13 - テトラデカジエニルのようなジエン基を包含する。

10

【0038】

少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持つ 2 ~ 20 炭素原子を含む Q の 1 価のオキシ炭化水素基の例は、オキシブチルビニルエーテルのようなアルケニルオキシ基、プロパルギルオキシまたはヘキシニルオキシのようなアルキニルオキシ基を包含する。

【0039】

Q のハロゲン原子の例は、塩素、フッ素および臭素原子を包含する。Q のアルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシおよびイソプロポキシを包含する。Q のアシル基の例は、アセトキシである。

20

【0040】

好ましくは、各 Q は、独立に選択された 1 価の炭化水素基であり、これは、2 ~ 20 炭素原子を含み、これは、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和部分を持つ。より好ましくは、各 Q は、独立に選択されるアルケニル基であり、これは、2 ~ 20 炭素原子を含み、2 ~ 8 炭素原子を含むアルケニル基が、Q には最も好ましい。

【0041】

式 (II) 中、 $c' + d' + e' + f' + g' + h' + i' + j'$  の和は少なくとも 2 であり、好ましくは 2 ~ 5300 であり、最も好ましくは 2 ~ 1000 である。好ましくは、 $c'$  は 0 ~ 50 の整数であり、2 ~ 20 であることがより好ましく、2 ~ 10 であることが最も好ましい。好ましくは、 $d'$  は 0 ~ 5000 の整数であり、0 ~ 500 であることがより好ましく、1 ~ 300 であることが最も好ましい。好ましくは、 $e'$  は 0 ~ 48 の整数であり、0 ~ 30 であることがより好ましく、0 ~ 15 であることが最も好ましい。好ましくは、 $f'$  は 0 ~ 24 の整数であり、0 ~ 10 であることがより好ましく、0 ~ 6 であることが最も好ましい。好ましくは、 $g'$  は 0 ~ 50 の整数であり、0 ~ 20 であることがより好ましく、0 ~ 10 であることが最も好ましい。好ましくは、 $h'$  は 0 ~ 150 の整数であり、0 ~ 80 であることがより好ましく、0 ~ 60 であることが最も好ましい。好ましくは、 $i'$  は 0 ~ 50 の整数であり、0 ~ 20 であることがより好ましく、0 ~ 10 であることが最も好ましい。好ましくは、 $j'$  は 0 ~ 50 の整数であり、0 ~ 15 であることがより好ましく、0 ~ 10 であることが最も好ましい。

30

40

【0042】

式 (II) 中、 $n'$  は 0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 2 ~ 3 であり； $o'$  は 0 ~ 2 の整数であり、好ましくは 1 ~ 2 であり； $p'$  は 0 ~ 1 の整数であり、好ましくは 1 であり； $q'$  は 0 ~ 1 の整数であり、好ましくは 1 であり； $r'$  は 0 ~ 2 の整数であり、好ましくは 1 ~ 2 であり； $s'$  は 0 ~ 2 の整数であり、好ましくは 1 ~ 2 であり；および、 $t'$  は 0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 2 ~ 3 である。

【0043】

式 (II) により記述される有機シリコンポリマーおよびシリコン修飾有機ポリマーの例は、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルビニルシロキサンコ

50

ポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルビニルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリメチルビニルシロキサンポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリメチルヘキセニルシロキサンポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、およびヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - モノメチルシルセスキオキサン)ポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ビニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン)コポリマー；トリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ビニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン)ポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - モノメチルシルセスキオキサン)ポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ヘキセニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン)コポリマー；トリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ヘキセニルメチルシロキサン - メチルシルセスキオキサン)ポリマー、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)コポリマー、ヘキセ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)コポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ビニルメチルシロキサン - シリケート)コポリマー、およびトリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ヘキセニルメチルシロキサン - シリケート)コポリマー、ビニルシロキシまたはヘキセニルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ヒドロカルビルコポリマー)、ビニルシロキシ末端またはヘキセニルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ポリオキシアルキレン)ブロックコポリマー、アルケニルオキシジメチルシロキシ末端ポリイソブチレン、およびアルケニルオキシジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリイソブチレンブロックコポリマーを包含する。

#### 【0044】

好ましい成分(A)化合物の例は、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、ビニルまたはヘキセ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)コポリマー、およびビニルまたはヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン - ヒドロカルビル)コポリマーを包含し、これらは、25 ~ 500の重合度(Dp)および25 にて50 ~ 3,000ミリパスカル秒(mPa・s)の粘度を持っている。

#### 【0045】

成分(A)は、ヘキセニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン - ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマー、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、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)コポリマーから選択される化合物であることが好ましく、各々50 ~ 300のDpおよび25 にて80 ~ 1,000 mPa・sの粘度を持っている。

#### 【0046】

成分(A)は、少なくとも2つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも1つの化合物を含む。このことは、成分(A)が、少なくとも2つの脂肪族不飽和部分を持つ化合物、または異なる化合物の混合物であってもよいことを意味する。好ましい実施形態では、成分(A)が、少なくとも2つの脂肪族不飽和部分を持つ1つの化合物を含む場合である。

#### 【0047】

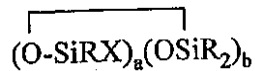
一般的には、固形分(全非溶媒成分)の合計重量%に基づいて、0 ~ 99重量部の成分(A)が、本組成物において使用される。同じものに基づいて、15 ~ 99重量部の成分(A)を添加することが、好ましい。成分(A)化合物は、当業界において既知の方法により調製されてもよく、または市販品である。

## 【0048】

成分(B)は、少なくとも1つの有機水素シリコン化合物を含み、これは、1分子につき少なくとも3つのシリコン結合水素原子を含有し、式(III)により記述され、

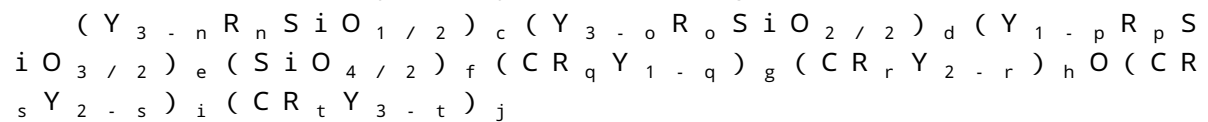
## 【0049】

【化5】



## 【0050】

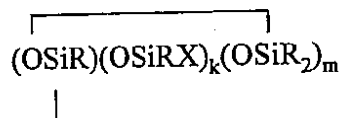
式中、各Rは、水素原子、および1~20炭素原子を含み脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基から独立に選択され、aは1~18の整数であり、bは1~19の整数であり；好ましくは2~19であり、a+bは3~20の整数であり、各Xは、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または-Z-R<sup>4</sup>基から選択される、独立に選択される官能基であり、ここで各Zは、酸素、および2~20炭素原子を含む2価の炭化水素基から独立に選択され、各R<sup>4</sup>基は、-BR<sub>u</sub>Y<sub>2-u</sub>、-SiR<sub>v</sub>Y<sub>3-v</sub>、または式(IV)：



により記述される基から独立に選択され、式中、Bはボロンであり、各Rは以前に記載した通りであり、c+d+e+f+g+h+i+jの和は少なくとも2であり、nは0~3の整数であり、oは0~2の整数であり、pは0~1の整数であり、qは0~1の整数であり、rは0~2の整数であり、sは0~2の整数であり、tは0~3の整数であり、uは0~2の整数であり、vは0~3の整数であり、各Yは、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、またはZ-G基から選択される、独立に選択される官能基であり、ここでZは前に定義した通りであり、各Gは式(V)：

## 【0051】

【化6】



## 【0052】

により記述されるシクロシロキサンであり、式中、RおよびXは以前に記載した通りであり、kは0~18の整数であり、mは0~18の整数であり、k+mは2~20の整数であり、但し、式(IV)において、Y基の内の1つは、R<sup>4</sup>基に結合しているZ基により式(III)のシクロシロキサンへと置き換えられ、更にg+h+i+j>0の場合、c+d+e+f>0である。

## 【0053】

式(III)、(IV)および(V)において、各R基は、独立に選択される水素原子、または1~20炭素原子を含み脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基である。Rの各1価の炭化水素基は、直鎖、分岐、または環状であり得る。Rの各1価の炭化水素基は、非置換であるか、またはハロゲン原子により置換されていることが可能である。Rのこの1価の炭化水素基の例は、R<sup>1</sup>に関して以前に記載された通りである。各R基が、水素原子、1~8炭素原子を含むアルキル基、6~9炭素原子を含むアリール基から、独立に選択されることが好ましい。各R基が、水素原子、メチル、-メチルスチリル、3,3,3-トリフルオロプロピル、およびノナフルオロブチルエチルから、独立に選択されることが最も好ましい。各Rは、所望により、同一または異なり得る。

## 【0054】



式 ( I I I ) および ( V ) において、各 X は、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または - Z - R<sup>4</sup> 基から選択される、独立に選択される官能基である。

#### 【 0 0 5 5 】

X により表される官能基は、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基である。有用な官能基の例は、クロロ、フルオロ、ブロモ、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、およびオキシブチルビニルエーテルを包含する。他の有用な官能基は、アルケニル基のヒドロシリル化により、メチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、ビニルアセテート（酢酸ビニル）、ビニルベンゾエート（安息香酸ビニル）、ビニルアクリレート（アクリル酸ビニル）、ビニルステアレート（ステアリン酸ビニル）、ビニルデカノエート、ビニルメタクリレート（メタクリル酸ビニル）、ビニルシクロヘキシルエポキシド、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキシルエポキシドトリメトキシシラン、トリメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルピリジン、フェニルビニルエーテル、フェニルビニルケトン、および式 ( I I I ) または ( V ) への前駆体シロキサンからの Si H を有するアリルアルデヒドに由来し、ここで用語該前駆体シロキサンは、その後更に反応され得る初期の式 ( I I I ) または ( V ) の材料および如何なる初期の式 ( I I I ) の材料を調製するにも使用されるシロキサン材料を包含する。

#### 【 0 0 5 6 】

X が官能基である場合、各 X が、クロロ、メトキシ、イソプロポキシ、ならびに、式 ( I I I ) または ( V ) への前駆体シロキサンからの Si H との、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエポキシド、およびアリルグリシジルエーテルからのアルケニル基のヒドロシリル化由来の基から、独立に選択されているのが、好まれており、ここで用語該前駆体シロキサンは、その後更に反応され得る初期の式 ( I I I ) または ( V ) の材料および如何なる初期の式 ( I I I ) の材料を調製するにも使用されるシロキサン材料を包含する。X が官能基である場合、それが、式 ( I I I ) への前駆体シロキサンからの Si H との、アリルグリシジルエーテルからのアルケニル基のヒドロシリル化由来であることがより好ましい（つまり、プロピルグリシジルエーテル）。

#### 【 0 0 5 7 】

式 ( I I I ) および ( V ) の各 X は、Z - R<sup>4</sup> 基をも含んでもよい。X が Z - R<sup>4</sup> 基であることが好ましい。X が、- Z - R<sup>4</sup> 基と、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化により由来する官能基（つまり、プロピルグリシジルエーテル）またはビニルシクロヘキシルエポキシドのヒドロシリル化により由来する官能基との両方を包含することが、より好ましい。該官能基が、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化により由来する（つまり、プロピルグリシジルエーテルである）ことが、最も好ましい。

#### 【 0 0 5 8 】

各 Z は、酸素、および 2 ~ 20 炭素原子を含む 2 価の炭化水素基から、独立に選択される。Z により表される 2 ~ 20 炭素原子を含む 2 価の炭化水素基の例は、メチレン、エチレン、メチルメチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、およびオクタデシレンのようなアルキレンラジカル；ビニレン、アリレン、ブテニレン、およびヘキセニレンのようなアルケニレンラジカル；フェニレンおよびキシリレンのようなアリーレンラジカル；ベンジレンのようなアラルキレンラジカル；ならびにトリレンのようなアルカリーレンラジカルを包含する。好ましくは、Z は、2 ~ 18 炭素原子を含む 2 価の炭化水素基である。Z がアルキレン基であることがより好ましく、2 ~ 8 炭素原子を含むアルキレン基であることが最も好ましい。

#### 【 0 0 5 9 】

各 R<sup>4</sup> 基は、- B R<sub>u</sub> Y<sub>2-u</sub>、- S i R<sub>v</sub> Y<sub>3-v</sub>、または式 ( I I I ) : ( Y<sub>3-n</sub> R<sub>n</sub> S i O<sub>1/2</sub> )<sub>c</sub> ( Y<sub>3-o</sub> R<sub>o</sub> S i O<sub>2/2</sub> )<sub>d</sub> ( Y<sub>1-p</sub> R<sub>p</sub> S i O<sub>3/2</sub> )<sub>e</sub> ( S i O<sub>4/2</sub> )<sub>f</sub> ( C R<sub>q</sub> Y<sub>1-q</sub> )<sub>g</sub> ( C R<sub>r</sub> Y<sub>2-r</sub> )<sub>h</sub> O ( C R<sub>s</sub> Y<sub>2-s</sub> )

$i(CR_tY_{3-t})_j$ により記述される基から選択され、式中、R、Y、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、u、vは以前に記載した通りであり、但し、式(III)において、これらのY基の内の1つが、 $R^4$ 基に結合しているZ基により式(III)のシクロシロキサンへと置き換えられる。

【0060】

式(III)において、aは1～18の整数であり、bは1～19の整数であり、好ましくは2～19であり、および、a+bは3～20の整数である。

【0061】

式(IV)において、c+d+e+f+g+h+i+jの和は少なくとも2であり、好ましくは2～5300であり、より好ましくは2～1000である。好ましくは、cは0～50の整数であり、2～15であることがより好ましく、2～10であることが最も好ましい。好ましくは、dは0～5000の整数であり、0～1000であることがより好ましく、1～50であることが最も好ましい。好ましくは、eは0～48の整数であり、0～13であることがより好ましく、0～8であることが最も好ましい。好ましくは、fは0～24の整数であり、0～6であることがより好ましく、0～4であることが最も好ましい。好ましくは、gは0～50の整数であり、0～20であることがより好ましく、0～10であることが最も好ましい。好ましくは、hは0～50の整数であり、0～20であることがより好ましく、0～10であることが最も好ましい。好ましくは、iは0～50の整数であり、0～20であることがより好ましく、0～10であることが最も好ましい。好ましくは、jは0～50の整数であり、0～15であることがより好ましく、0～10であることが最も好ましい。

【0062】

式(IV)において、nは0～3の整数であり、好ましくは2～3であり；oは0～2の整数であり、好ましくは1～2であり；pは0～1の整数であり、好ましくは1であり；qは0～1の整数であり、好ましくは1であり；rは0～2の整数であり、好ましくは1～2であり；sは0～2の整数であり、好ましくは1～2であり；および、tは0～3の整数であり、好ましくは2～3である。上記に関わらず、式(IV)により記述される $R^4$ 基は、Z基を介して、式(III)により記述されるシクロシロキサンに接続されるので、式(IV)により記述される $R^4$ 基中に存在するY基の内の1つは、Z基により置き換えられるであろう。

【0063】

式(IV)により記述される基に加えて、各 $R^4$ 基は、 $-BR_uY_{2-u}$ 、および $-SiR_vY_{3-v}$ から独立に選択され、ここでBはボロン（ホウ素）であり、uは0～2の整数であり、好ましくは1～2であり、vは0～3の整数であり、好ましくは2～3である。これらの $R^4$ 基の例は、例えば、トリビニルボラン、ジアリルジメチルシラン、ジビニルジメチルシラン、およびビニルトリメチルシランのようなボランまたはシランに由来する。

【0064】

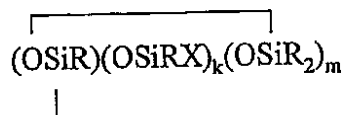
$R^4$ の各Yは、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基、または-Z-G基から選択される、独立に選択された官能基である。これらの官能基は、Xに関して以前に記載されたように例示される。Z基もまた、以前に記載された通りである。

【0065】

各Gは、式(V)：

【0066】

【化7】



10

20

30

40

50

## 【0067】

により記述されるシクロシロキサンであり、式中、RおよびXは、以前に記載した通りであり、kは0～18の整数であり、mは0～18の整数であり、k+mは2～20の整数である。

## 【0068】

式(V)において、各kは0～18の整数であり、好ましくは1～3である。

## 【0069】

式(V)において、各mは0～18の整数であり、好ましくは1～10であり、最も好ましくは2～4である。

## 【0070】

k+mの和は2～20の整数であり、好ましくは2～6であり、最も好ましくは2～5である。

## 【0071】

式(IV)のY基は、好ましくは-Z-G基である。全ての-Z-G基が本発明の有機水素シリコン化合物中に存在することは要求されないが、平均して、該有機水素シリコン化合物が、少なくとも1つの-Z-G基を含有することが好ましく、少なくとも2つの-Z-G基を有することがより好ましい。

## 【0072】

式(IV)により記述されるR<sup>4</sup>基は、直鎖、環状、分岐、または樹脂状であり得る。式(IV)により記述されるR<sup>4</sup>基は、シロキサン材料であり得、ここでそのポリマー鎖単位は、シロキサン単位のみを含有し、あるいはそれは、シロキサン単位の、炭化水素単位またはオキシ炭化水素単位との混合物であり得、ここでオキシ炭化水素とは、少なくとも1つの酸素原子をも含有する炭化水素基のことを言う。R<sup>4</sup>基がシロキサン材料であることが好ましく、より好ましくは、R<sup>4</sup>基は直鎖シロキサン材料である。

## 【0073】

本発明において有用な、式(IV)により記述される好ましいR<sup>4</sup>基の例は、-R<sub>2</sub>SiO(R<sub>2</sub>SiO)<sub>d</sub>SiR<sub>2</sub>-Z-G、-R<sub>2</sub>SiOSiR<sub>3</sub>、-R<sub>2</sub>SiOSiR<sub>2</sub>-Y、-RSi(OSiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、を包含し、ここで、dは1～50の整数であり、Z、GおよびRは以前に記載された通りである。より好ましいR<sup>4</sup>基は以前に記載された通りであり、ここでRはメチルであり、dは平均8である。

## 【0074】

本発明において有用な有機水素シリコン化合物に関しては、g+h+i+j>0の時c+d+e+f>0であることが好ましい。

(a) 式(III)の少なくとも1つのX基が、-Z-R<sup>4</sup>基であり；

(b) Zが2価の炭化水素基である場合、a=1、c=2、e+f+g+h+i+j=0、およびd>0であり、その時少なくとも1つのd単位（つまり、Y<sub>2-n</sub>R<sub>n</sub>SiO<sub>2/2</sub>）がZ-G基を含有するか、または、c単位（つまり、Y<sub>3-n</sub>R<sub>n</sub>SiO<sub>1/2</sub>）が-Z-G基を持たないかもしくは少なくとも2つの-Z-G基を持ち；

(c) Zが2価の炭化水素基である場合、a=1、c=2、d+e+f+g+h+i+j=0であり、その時c単位（つまり、Y<sub>3-n</sub>R<sub>n</sub>SiO<sub>1/2</sub>）が-Z-G基を持たないかもしくは少なくとも2つの-Z-G基を持つことがより好ましい。

## 【0075】

本発明において有用な有機水素シリコン化合物が、5～50,000mPa・s、より好ましくは10～10,000mPa・s、最も好ましくは25～2,000mPa・sの粘度を持つことも、好ましい。

## 【0077】

本組成物において有用な、式(III)により記述される有機水素シリコン化合物のタイプの例は以下の通りであり、ここで、Meはメチルであり、d(d<sub>1</sub>+d<sub>2</sub>に等しい)は以前に記載された通りであり、xは1～100の範囲であり得、好ましくは1～20で

10

20

30

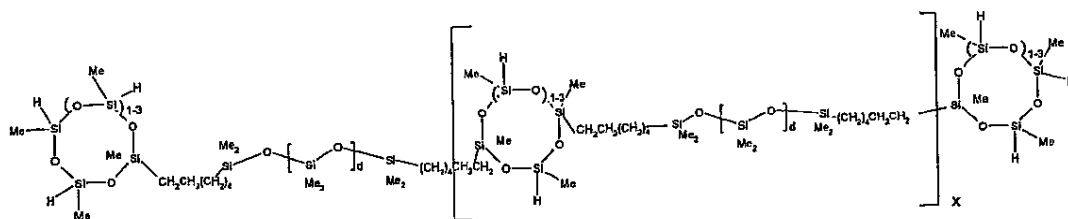
40

50

ある。

【 0 0 7 8 】

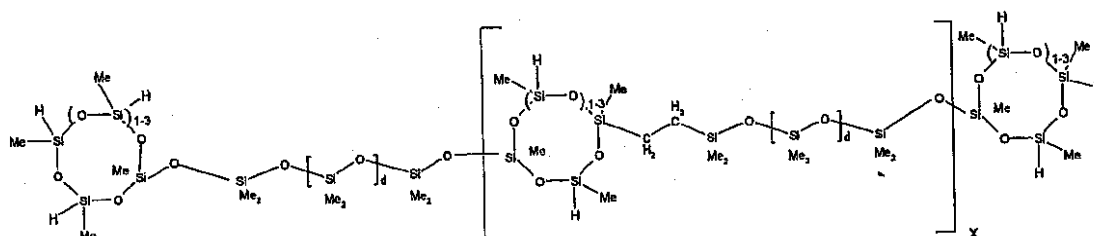
【 化 8 】



10

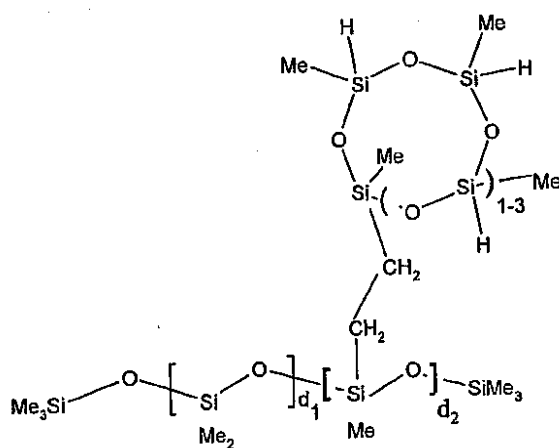
【 0 0 7 9 】

【 化 9 】



【 0 0 8 0 】

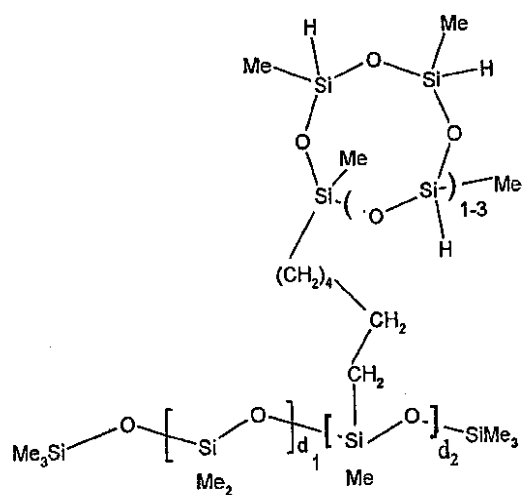
【 化 1 0 】



30

【 0 0 8 1 】

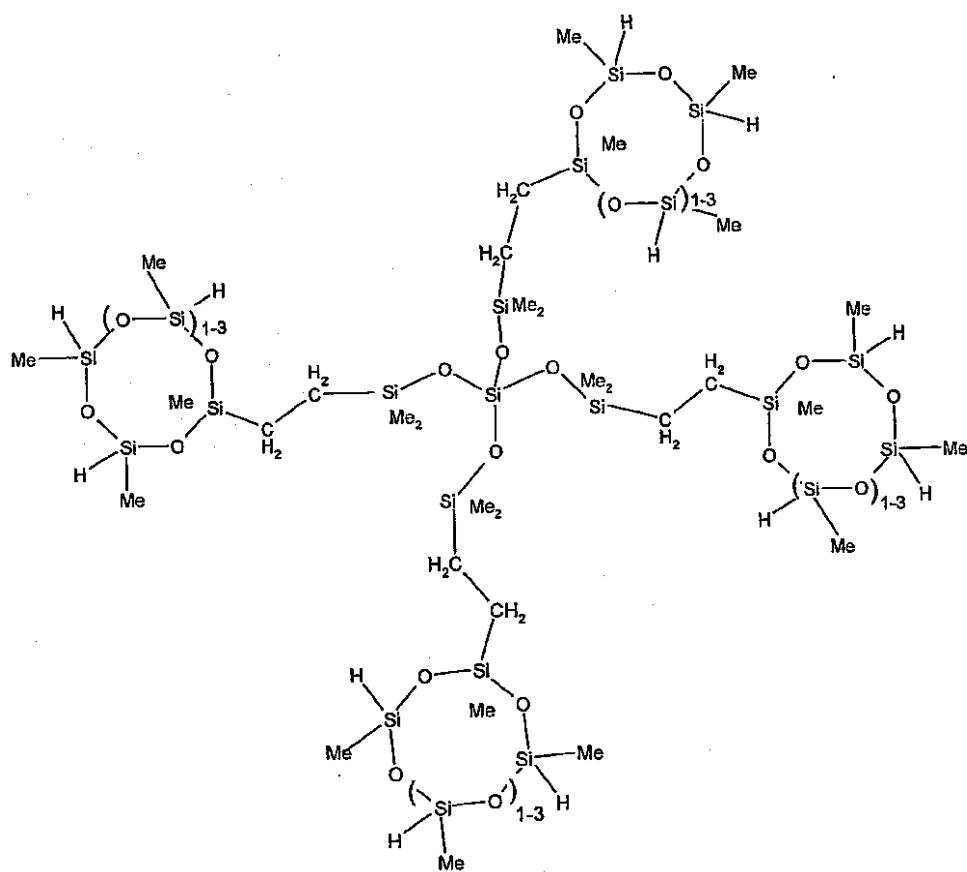
【化 1 1】



10

【 0 0 8 2】

【化 1 2】



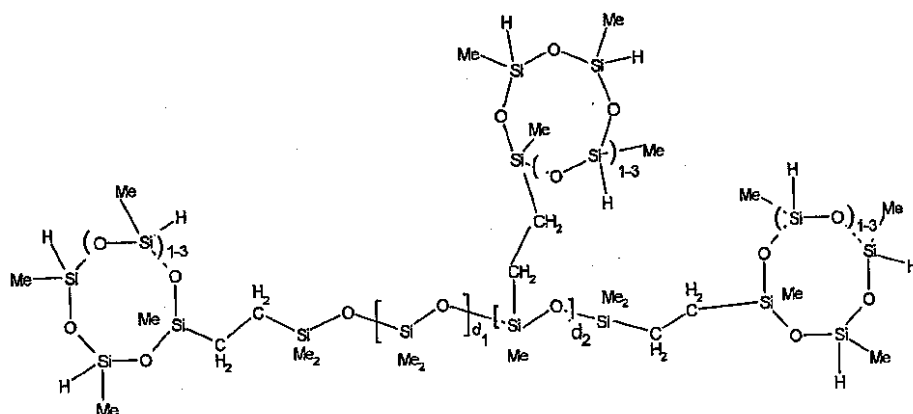
20

30

40

【 0 0 8 3】

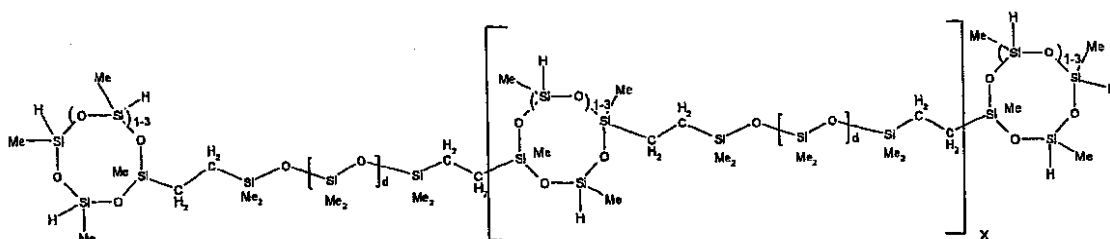
【化 1 3】



10

【 0 0 8 4】

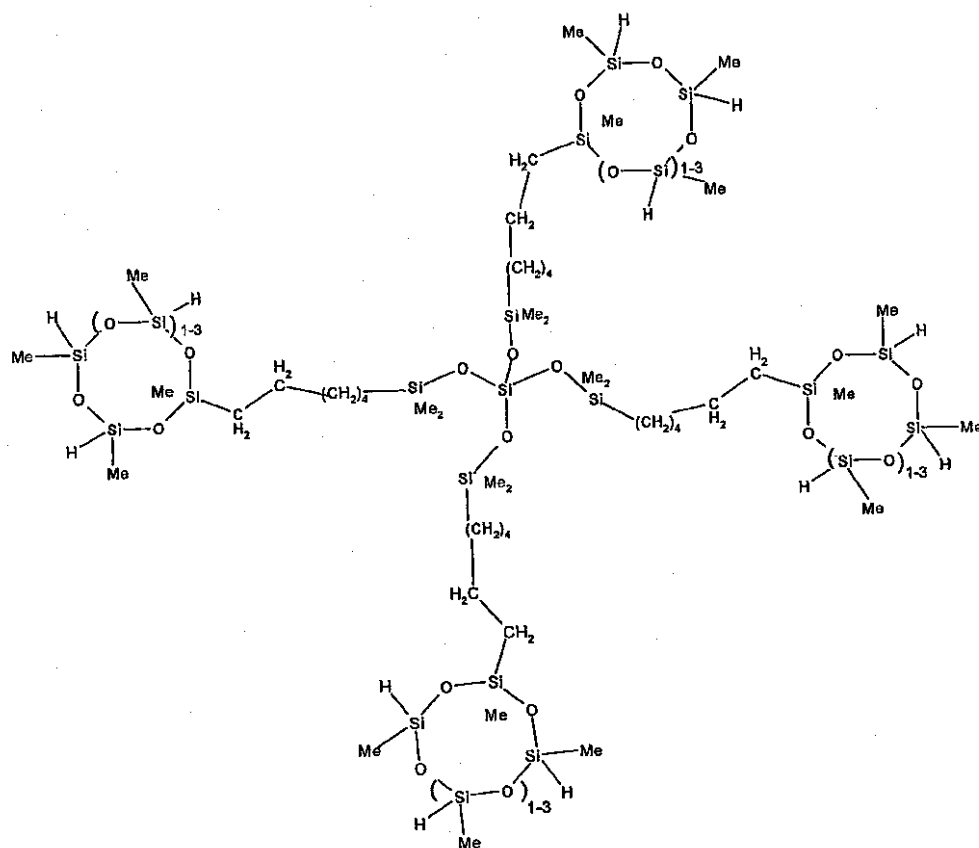
【化 1 4】



20

【 0 0 8 5】

【化 1 5】

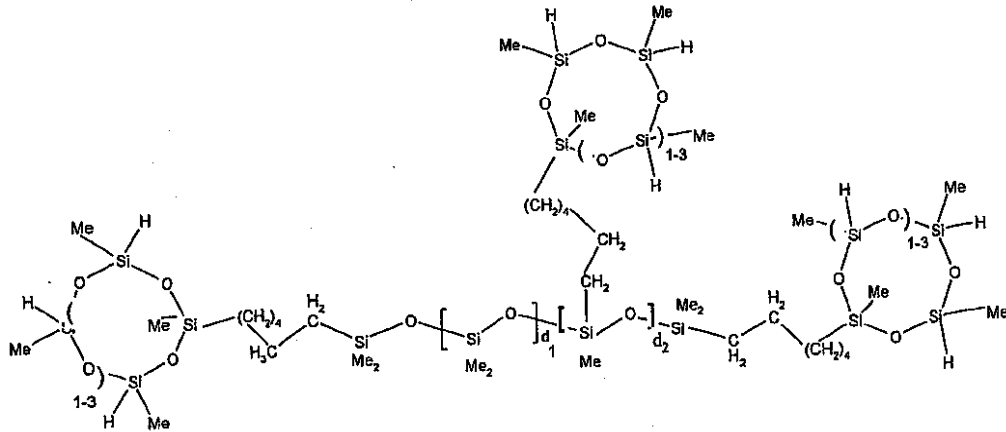


30

40

【 0 0 8 6】

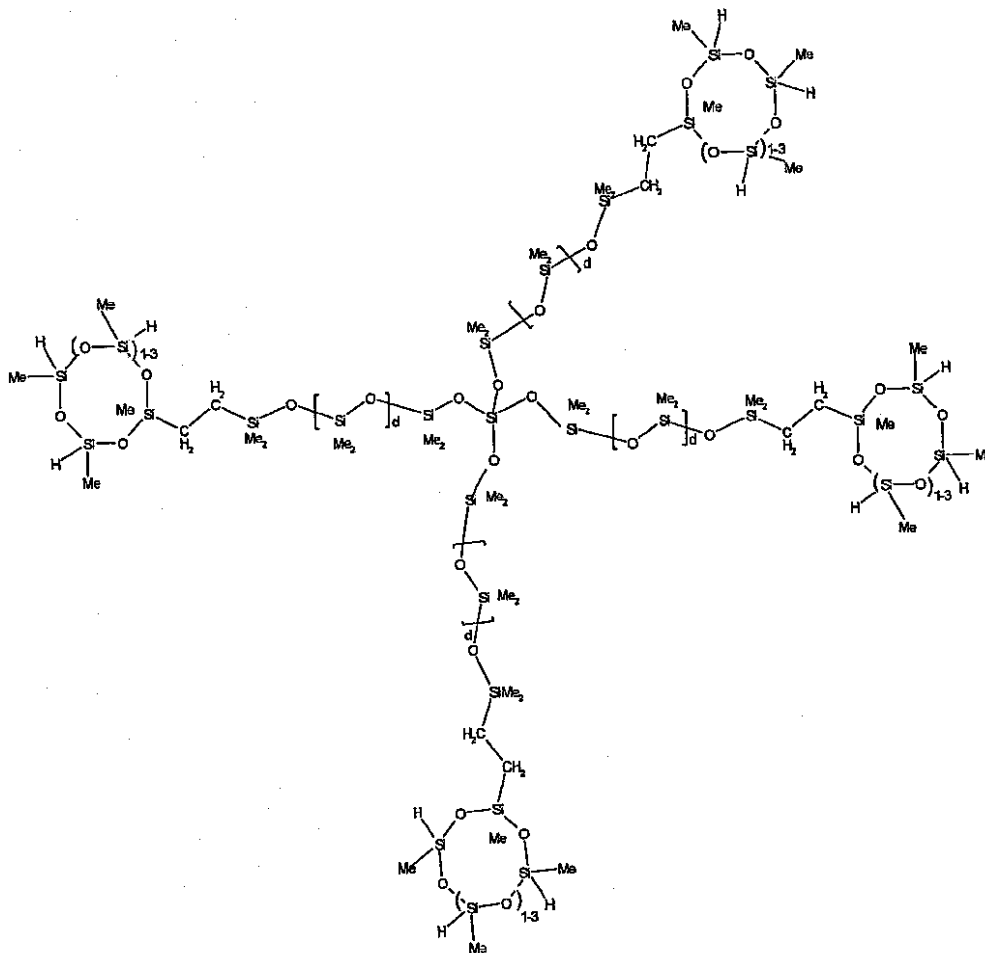
## 【化 16】



10

## 【 0 0 8 7 】

## 【化 17】



20

30

40

## 【 0 0 8 8 】

他の例は、ある所定の Si H 結合が、炭化水素、オキシ炭化水素、または官能基により置き換えられた、以前に記載された化合物を包含する。これらの Si H 結合が、前記した基により置き換えられる場合、5 ~ 70 %、より好ましくは 5 ~ 50 %、最も好ましくは 10 ~ 30 % の Si H 結合が、このような他の基により置き換えられることが好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

前記の炭化水素、オキシ炭化水素、または官能基の例は、基 A に関して本明細書中で以降記載されるタイプの基を包含する。好ましい基は、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化物（つまり、プロピルグリシジルエーテル）またはビニルシクロヘキシルエポキ

50

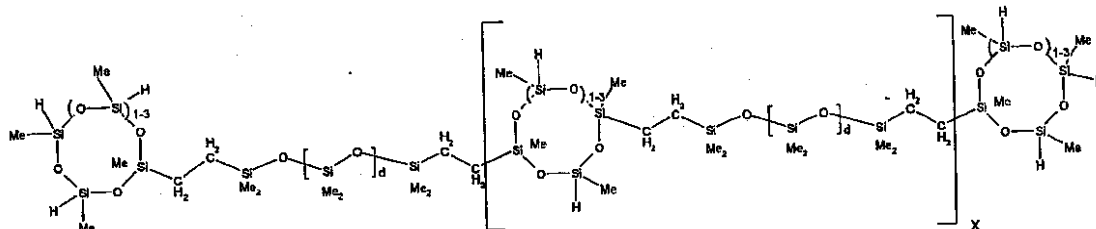
シドのヒドロシリル化により由来する官能基、1 - ヘキシル、1 - オクチルのようなアルキル基、エチルシクロヘキセン、5 - ヘキセニルのようなアルケニル基に由来する官能基を包含する。最も好ましいのは、そのSiH結合が、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化に由来する官能基により置き換えられることである。

【0090】

式(III)により記述される最も好ましい有機水素シリコン化合物は、以下に記載される化合物を包含し、ここで、Meとはメチルであり、dは平均8であり、xは1~15の整数であり、以下に記載される化合物は、その10~30%のSiH結合が、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化により由来する官能基により置き換えられる。

【0091】

【化18】



【0092】

本組成物を調製するのに使用される成分(A)および成分(B)の量は、個々の成分、および脂肪族不飽和部分の割合に対して所望されるSiHに依存するであろう。本発明の組成物を調製するのに有用な、成分(A)からの脂肪族不飽和部分に対する成分(B)中のSiHの割合は、0.5:1~4:1であり得る。好ましくは、1:1~3.5:1のSiH:脂肪族不飽和部分の割合が使用され、最も好ましくは、1.5:1~3:1の割合である。成分(A)および(B)が本組成物において、脂肪族不飽和部分およびSiH結合基を含有する唯一の材料ではない場合、その時は、以上の割合は、これらの成分のみというよりもむしろ、本組成物中に存在するこのような基の合計量に関するものである。

【0093】

成分(C)は、ヒドロシリル化反応に典型的に用いられる如何なる触媒をも含む。白金族金属含有触媒を使用することが好ましい。「白金族」により、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金ならびにこれらの錯体が意味される。本発明の組成物を調製するのに有用な白金族金属含有触媒は、Willing、米国特許第3,419,593号、Brownら、米国特許第5,175,325号により記述されたように調製された白金錯体であり、これらの各々が本明細書中で援用され、このような錯体およびこれらの調製を示す。有用な白金族金属含有錯体の他の例は、Leeら、米国特許第3,989,668号；Changら、米国特許第5,036,117号；Ashby、米国特許第3,159,601号；Lamoreaux、米国特許第3,220,972号；Chalkら、米国特許第3,296,291号；Modic、米国特許第3,516,946号；Karstedt、米国特許第3,814,730号；および、Chandraら、米国特許第3,928,629号中に見出され、これらの全てが、本明細書中で援用され、有用な白金族金属含有触媒およびこれらの調製方法を示す。白金含有触媒は、金属白金、シリカゲルまたは粉末チャコールのようなキャリア上に載せられた金属白金、あるいは、白金族金属の化合物または錯体であり得る。好ましい白金含有錯体は、6水和物の形態もしくは無水の形態の塩化白金酸、および/または、塩化白金酸を、ジビニルテトラメチルジシロキサンのような脂肪族不飽和有機シリコン化合物と反応させることを含む方法により得られる白金含有触媒、あるいは、2001年12月7日出願された米国特許出願第10/017229号中に記載されたような、(COD)Pt(SiMeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>のようなアルケン白金シリル錯体を包含し、ここで、CODとは1,5-シクロオクタジエンであり、Meとはメチルである。これらのアルケン白金シリル錯体は、例えば0.015モルの(COD)PtCl<sub>2</sub>を、0.045モルのCODおよび0.

10

20

30

40

50



0.612モルのHMeSiCl<sub>2</sub>と混合することにより、調製されてもよい。

【0094】

該触媒の適切な量は、使用される特定の触媒に依存するであろう。該白金触媒は、本組成物中の全固形分（全ての非溶媒成分）の重量％に基づいて、少なくとも2ppm、好ましくは5～200ppmの白金を与えるに十分な量で存在するべきである。該白金が、同じ基準にて、5～150重量ppmの白金を与えるに十分な量で存在することが、非常に好ましい。該触媒は、単一の化学種として、または2以上の異なる化学種の混合物として、添加されてもよい。単一の化学種として該触媒を添加することが好ましい。

【0095】

本発明の組成物が、阻害剤（D）も含んでよい。この任意の成分（D）は、白金族金属含有触媒の触媒活性を阻害するのに使用される、または使用され得ることが知られている、如何なる材料でもあり得る。本明細書中で使用される場合は、この用語「阻害剤」は、室温では触媒活性を遅らせるが、昇温された温度にて該触媒の特性を妨害しない材料を意味する。適切な阻害剤の例は、エチレン性もしくは芳香族性不飽和アミド、アセチレン化合物、シリル化されたアセチレン化合物、エチレン性不飽和イソシアネート、オレフィン性シロキサン、不飽和炭化水素のモノエステルおよびジエステル、共役エン-イン、過酸化水素、ニトリル、ならびにジアジリジンを包含する。

【0096】

好ましい阻害剤は、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、2-エチニル-イソプロパノール、2-エチニル-ブタン-2-オール、および3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールにより例示されるアセチレン性アルコール、トリメチル（3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オキシ）シラン、ジメチル-ビス（3-メチル-1-ブチン-オキシ）シラン、メチルビニルビス（3-メチル-1-ブチン-3-オキシ）シラン、および（1,1-ジメチル-2-プロピニル）オキシ）トリメチルシランにより例示されるシリル化されたアセチレン性アルコール、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジアリル、およびマレイン酸ビス-2-メトキシ-1-メチルエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノイソオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノアリル、およびマレイン酸2-メトキシ-1-メチルエチルにより例示される不飽和カルボン酸エステル；2-イソブチル-1-ブテン-3-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3-メチル-3-ヘキセン-1-イン、1-エチニルシクロヘキセン、3-エチル-3-ブテン-1-イン、および3-フェニル-3-ブテン-1-インにより例示される共役エン-イン；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサンのようなビニルシクロシロキサン；ならびに前記のような共役エン-インおよび前記のようなビニルシクロシロキサンの混合物を包含する。

【0097】

最も好ましい阻害剤は、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ビス-2-メトキシ-1-メチルエチル、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、および3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールである。

【0098】

使用時には、本組成物中の全固形分の重量％（全ての非溶媒成分）に基づいて、0.03～10重量部の阻害剤が使用されることが好ましい。最も好ましくは、0.03～2重量部の阻害剤が、同じ基準に基づいて使用される。

【0099】

成分（B）の使用は組成物のパス・ライフを向上させるが、更により長い期間の時間、該パス・ライフを延長させることが望ましいことが時折ある。本明細書中で使用される場合、「パス・ライフ」とは、40にて粘度を倍増させるに充分処方されたコーティング組成物を得るに要する時間を意味する。これ故に、本組成物の更なる任意成分は、パス・ライフ延長剤（E）であり、これは、室温にて硬化反応を更に遅らせるに十分な合計量に

10

20

30

40

50

て加えられてもよい。適切なバス・ライフ延長剤の例は、1つ以上の第1級または第2級アルコール基を含有する化合物、カルボン酸（室温にて水にさらされた時にカルボン酸を与える化合物を包含する）、環状エーテル、および水を包含する。この基には、これらの第1級または第2級アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセリンのような、ジオールおよびトリオール；2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、および2-メトキシイソプロパノールのような、ジオールおよびトリオールの部分エーテル；テトラヒドロフラン；水、ならびに、鉱酸、アルカリおよび塩の水溶液が包含される。第1級または第2級アルコールは、好ましくは10より少ない炭素原子を持つが、本発明の組成物にとっては最も好ましい。例は、メタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、テトラデカノール、ならびに、エタノール、ノルマル-およびイソ-プロパノール、イソ-ブタノール、ノルマル-、第2級-、およびイソ-ペンタノール、-ヘキサノール、-ヘプタノール、および-オクタノールのような他のアルカノール；ベンジルアルコール、フェノール、および、メチルフェニルカルビノール、および2-フェネチルアルコールのような他の芳香族アルコール；アリルアルコール、およびシクロヘキサノールを包含する。該バス・ライフ延長剤は、ベンジルアルコールまたは水であることが、非常に好ましい。

10

#### 【0100】

本組成物中に包含される場合、本組成物中の全固形分の重量%（全ての非溶媒成分）に基づいて、0.005～10重量部のバス・ライフ延長剤（E）が使用されることが、好ましい。より好ましくは、使用されるバス・ライフ延長剤の量は、同じ基準に基づいて、0.005～5部の範囲内にあり、最も好ましくは、本組成物中の全固形分の重量%（全ての非溶媒成分）に基づいて、0.005～1重量部の範囲内にある。

20

#### 【0101】

本発明の組成物は、（F）解放性添加剤も任意に含んでもよい。当業界においてよく知られた解放性添加剤のいずれもが、用いられてよい。一般的に、該解放性添加剤はシリコン樹脂を含み、以下の成分から選択される少なくとも1つの追加成分を包含してもよい：（i）アルケニル化ポリジ有機シロキサン、（ii）14～30炭素原子を含有する1つ以上の第1級アルケン、および（iii）少なくとも10炭素原子を含有する1つ以上の分岐アルケン。

#### 【0102】

該シロキサン樹脂は本質的に、 $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位（M単位としても知られる）および $SiO_{4/2}$ 単位（Q単位としても知られる）からなり、ここで各 $R^2$ は、水素、1～20炭素原子を含む脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基、または2～20炭素原子を含む脂肪族不飽和部分を持つ1価の炭化水素基から、独立に選択される。

30

#### 【0103】

脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基の $R^2$ の例は、このようなR基に関して以前に記載したようなものである。少なくとも1つの脂肪族不飽和部分を持つ1価の炭化水素基の $R^2$ の例は、このようなA基に関して明細書中以降記載されるようなものである。好ましくは、各 $R^2$ は、1～20炭素原子を含む脂肪族不飽和部分のない1価の炭化水素基、または2～20炭素原子を含む脂肪族不飽和部分を持つ1価の炭化水素基から、独立に選択される。 $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位の $SiO_{4/2}$ に対するモル比は、0.6：1～4：1であり、好ましくは0.6：1～1.9：1であり、最も好ましくは0.7：1～1.6：1である。

40

#### 【0104】

該解放性添加剤は、1つ以上の（i）アルケニル化ポリジ有機シロキサン、（ii）14～30炭素原子を含有する1つ以上の第1級アルケン、または（iii）少なくとも10炭素原子を含有する1つ以上の分岐アルケンをも含んでよい。

#### 【0105】

好ましいアルケニル化ポリジ有機シロキサン（i）は、成分（A）に関して本明細書中以降記載されるものを包含する。使用される各第1級アルケン（ii）は、例えばテトラ

50

デセンおよびオクタデセンのような、10～30炭素原子を含有する如何なる第1級アルケンであってもよい。使用される各分岐アルケン(i i i)は、炭素の合計数が少なくとも10であり、好ましくは少なくとも20である、如何なる1つ以上の適切な分岐アルケンであってもよい。

【0106】

該解放性修飾剤は一般的に、該シロキサン樹脂の5～85重量%、好ましくは25～85重量%含まれ、残りは1つ以上の成分(i)、(i i)、または(i i i)から調製される。

【0107】

任意ではあるが、コーティング組成物において使用される場合、該組成物における全固形分の重量%(全非溶媒成分)に基づいて、5～99重量部の該解放性修飾剤が添加されることが好ましい。

【0108】

本発明の組成物は更に、強化充填剤および拡張充填剤、噴霧抑制添加剤、アンカー添加剤、炭化水素溶媒およびハロ炭化水素溶媒、着色剤、安定剤、ならびに官能基を持たない液体またはガムのような接着-解放修飾剤のような、白金族金属により触媒される有機シリコン組成物において汎用される、他の任意の成分を含み得る。

【0109】

本発明の組成物は、99重量部までの溶媒を含有してもよいが、該溶媒がもし用いられる場合には、70～90重量部であることが好ましく、この重量は、該組成物における全固形分の重量%(全非溶媒成分)に基づいている。

【0110】

本発明の好ましい実施形態は、硬化可能なコーティング組成物である。これらの組成物は、溶媒無しで、または水中油型エマルジョンとして適用されてもよい。

【0111】

成分(A)、(C)、および任意成分(D)～(F)は、市販されているか、または当業界において既知の方法により調製され得る。式(III)により記述される有機水素シリコン化合物(成分(B))は、例えば、脂肪族不飽和部分、ヒドロキシ官能基、または両方の混合物を含有する反応剤との、メチル水素シクロシロキサンの、白金により触媒されるカップリングにより、直線的に調製され得る。この所望の生成物は、該反応剤のみではなく、その反応化学量論量の機能でもある。この反応は、該反応剤をプレミックスすることにより行われ得、触媒、または該反応剤の内の1つを制御剤として使用することを伴う。一旦初期の有機水素シリコン化合物が調製されると、引き続いてのヒドロシリル化または縮合も行われてよく、残りのSiH結合の幾つかを他のタイプの基へと置き換えるか変換する。この所望の有機水素シリコン化合物が調製された後、阻害剤を使用して該触媒を不活性化することが好ましい。

【0112】

一般的に、脂肪族不飽和部分に対するSiHの比、または、本組成物の(B)成分の該有機水素シリコン化合物を調製するのに有用なヒドロキシ官能基に対するSiHの比は、少なくとも2.5:1である。脂肪族不飽和部分に対するSiHの比、または、ヒドロキシ官能基に対するSiHの比は、20:1～2.5:1を使用することが好ましく、4:1～3:1の比が最も好ましい。以上にもかかわらず、もし、例えば、残りのSiH基の内の幾つかを変換または置き換え、式(III)により記述される他の有機水素シリコン化合物を形成させるために、以上の比を使用して調製され式(III)により記述される有機水素シリコン化合物がその後更にヒドロシリル化または縮合される場合、脂肪族不飽和部分に対するSiHの比、または、これらの引き続いての反応のために使用されるべきヒドロキシ官能基に対するSiHの比は、以上の好ましい範囲に従う必要はないが、むしろ、このような最終的な有機水素シリコン化合物に関して望まれるSiHの量によってのみ、限定される。

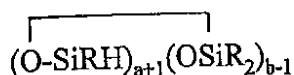
【0113】

1つの方法では、少なくとも3つのシリコン結合水素原子を持つ有機水素シリコン化合物は、

(1) 1分子につき少なくとも2つのSiH結合を含み、式：

【0114】

【化19】



【0115】

を持つ少なくとも1つの有機水素シクロシロキサン(A1)を、 $\text{BR}_u\text{A}_{3-u}$ 、 $\text{SiR}_v\text{A}_{4-v}$ により記述される、1分子につき少なくとも1つの脂肪族不飽和部分または少なくとも1つのヒドロキシ基、または式 $(\text{A}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2})_c(\text{A}_{2-o}\text{R}_o\text{SiO}_{2/2})_d(\text{A}_{1-p}\text{SiO}_{3/2})_e(\text{SiO}_{4/2})_f(\text{CR}_q\text{A}_{1-q})_g(\text{CR}_r\text{A}_{2-r})_h\text{O}(\text{CR}_s\text{A}_{2-s})_i(\text{CR}_t\text{A}_{3-t})_j$ により記述される基を含む少なくとも1つの化合物(B1)と、成分(A1)中のSiH結合の、成分(B1)の脂肪族不飽和部分または水酸基に対する比が少なくとも2.5:1であるように混合すること；

(2) 1分子につき少なくとも1つのSiH結合を持つ有機水素シリコン化合物を含む反応混合物を形成させる触媒(C1)の存在下に、成分(A1)および(B1)間の反応を有効にさせること；

(3) 任意に、阻害剤を該反応混合物へと加えること；ならびに

(4) 任意に、該有機水素シリコン化合物を単離すること

により調製され、ここでBはボロン(ホウ素)であり、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、u、vは以前に定義された通りであり、各Aは、水酸基、少なくとも1つの脂肪族不飽和部分および2~約20炭素原子を含む1価の炭化水素基、少なくとも1つの脂肪族不飽和部分および2~約20炭素原子を含む1価のオキシ炭化水素基、または、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基から独立に選択され、但し、少なくとも1つのA基が、脂肪族不飽和部分または水酸基を持つ。

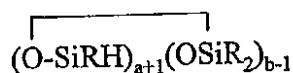
【0116】

もう1つの方法では、少なくとも3つのシリコン結合水素原子を持つ該有機水素シリコン化合物は、

(1') 1分子につき少なくとも2つのSiH結合を含み、式：

【0117】

【化20】



【0118】

を持つ少なくとも1つの有機水素シクロシロキサン(A1)を、SiHプレミックスを形成させる触媒(C1)と混合すること；

(2') 該SiHプレミックスに、 $\text{BR}_u\text{A}_{3-u}$ 、 $\text{SiR}_v\text{A}_{4-v}$ により記述される、1分子につき少なくとも1つの脂肪族不飽和部分または少なくとも1つの水酸基、または式 $(\text{A}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2})_c(\text{A}_{2-o}\text{R}_o\text{SiO}_{2/2})_d(\text{A}_{1-p}\text{SiO}_{3/2})_e(\text{SiO}_{4/2})_f(\text{CR}_q\text{A}_{1-q})_g(\text{CR}_r\text{A}_{2-r})_h\text{O}(\text{CR}_s\text{A}_{2-s})_i(\text{CR}_t\text{A}_{3-t})_j$ により記述される基を含む少なくとも1つの化合物(B1)を、成分(A1)中のSiH結合の、成分(B1)の脂肪族不飽和部分または水酸基に対する比が少なくとも2.5:1であり、1分子につき少なくとも1つのSiH結合を持つ有機水素シリコン化合物を含む反応混合物を形成するように加えることにより、

反応を有効にさせること；

(3') 任意に、阻害剤を該反応混合物へと加えること；ならびに

(4') 任意に、該有機水素シリコン化合物を単離すること

により調製され、ここでBはボロン（ホウ素）であり、A、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、uおよびvは以前に定義された通りである。

【0119】

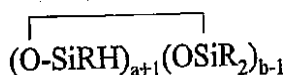
もう1つ別の方法では、少なくとも3つのシリコン結合水素原子を持つ該有機水素シリコン化合物は、

(1'')  $BR_u A_{3-u} SiR_v A_{4-v}$  により記述される、1分子につき少なくとも1つの脂肪族不飽和部分または少なくとも1つの水酸基、または式  $(A_{3-n} R_n SiO_{1/2})_c (A_{2-o} R_o SiO_{2/2})_d (A_{1-p} SiO_{3/2})_e (SiO_{4/2})_f (CR_q A_{1-q})_g (CR_r A_{2-r})_h O (CR_s A_{2-s})_i (CR_t A_{3-t})_j$  により記述される基を含む少なくとも1つの化合物((B1))を、脂肪族不飽和性プレミックスまたはヒドロキシプレミックスをそれぞれ形成させる触媒(C1)と混合すること；

(2'') 該脂肪族不飽和性プレミックスまたは該ヒドロキシプレミックスを、1分子につき少なくとも2つのSiH結合を含み、式：

【0120】

【化21】



【0121】

を持つ少なくとも1つの有機水素シクロシロキサン(A1)に、成分(A1)中のSiH結合の、成分(B1)の脂肪族不飽和部分または水酸基に対する比が少なくとも2.5:1であり、1分子につき少なくとも1つのSiH結合を持つ有機水素シリコン化合物を含む反応混合物を形成するように加えることにより、反応を有効にさせること；

(3'') 任意に、阻害剤を該反応混合物へと加えること；ならびに

(4'') 任意に、該有機水素シリコン化合物を単離すること

により調製され、ここでBはボロン（ホウ素）であり、A、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、uおよびvは以前に定義された通りである。

【0122】

各A基は、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基またはシリル基から独立に選択されてもよい。Aにより表されるこのような官能基の例は、Xに関して以前に記載した通りである。

【0123】

各A基はまた、水酸基、脂肪族不飽和部分を持つ2~20炭素原子を含む1価の炭化水素基、脂肪族不飽和部分を持つ2~20炭素原子を含む1価のオキシ炭化水素基から、独立に選択されてもよい。Aの該脂肪族不飽和部分は、この炭化水素鎖に対してペンダント位において、該炭化水素鎖の末端において、または両方において見出され得、該末端位が好ましい。Aの各1価の炭化水素基および各1価のオキシ炭化水素基は、直鎖、分岐または環状であり得、非置換またはハロゲン原子により置換されていてもよい。脂肪族不飽和部分を持つ2~20炭素原子を含む1価の炭化水素基の例は、ビニル、アリル、3-ブテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル、シクロヘキセニル、6-ヘプテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デセニル、10-ウンデセニルのようなアルケニル基；4, 7-オクタジエニル、5, 8-ノナジエニル、5, 9-デカジエニル、6, 11-ドデカジエニル、4, 8-ノナジエニルおよび7, 13-テトラデカジエニルのような、4~20炭素原子を含むジエン基を包含する。2~20炭素原子を含む1価のオキシ炭化水素基

の例は、オキシブチルビニルエーテルのようなアルケニルオキシ基、および、プロパルギルオキシまたはヘキシニルオキシのようなアルキニルオキシ基を包含する。

【0124】

好ましくは、各Aは、少なくとも1つの脂肪族不飽和部分を持つ2～20炭素原子を含む1価の炭化水素基、水酸基、またはエポキシ基から独立に選択される。各Aが、2～20炭素原子を含む独立に選択されたアルケニル基であることがより好ましく、2～8炭素原子を含むアルケニル基であることが最も好ましい。

【0125】

1分子につき少なくとも3つのSiH基を持つ有機水素シリコン化合物を調製するための前記方法は、幾つかの好ましい方法の例であり、このような材料を調製する種々の方法全てを記載することは意図されない。使用される出発材料（原料）および望まれる有機水素シリコン化合物に依って、形成される初期の有機水素シリコン化合物が、少なくとも1つの炭化水素、オキシ炭化水素、または少なくとも1つの脂肪族部分もしくは水酸基を持つ官能基性化合物を利用して、式(III)により記述されるような、1分子につき少なくとも3つのSiH基を持つ所望の有機水素シリコン化合物を形成する、引き続いてのヒドロシリル化および/または縮合に付されてもよい。

【0126】

前記方法は、好ましくは更に、ステップ(2a)、(2'a)または(2''a)を含み、少なくとも1つの炭化水素、オキシ炭化水素、または少なくとも1つの脂肪族部分もしくは水酸基を持つ官能基性化合物を、ステップ(2a)、(2'a)もしくは(2''a)においてそれぞれ形成される、1分子につき少なくとも1つのSiH結合を持つ有機水素シリコン化合物を含む反応混合物に加え、1分子につき少なくとも1つのSiH結合を持つ有機水素シリコン化合物を含む第2の反応混合物を形成し、ここでは、あるパーセントのSiH基が、炭化水素、オキシ炭化水素、または官能基へと変換されている。

【0127】

これらの引き続いての反応に有用な、少なくとも1つの脂肪族不飽和部分または水酸基を持つ炭化水素、オキシ炭化水素、および官能基性化合物の例は、Aに関して以前に記載したタイプの基もまた脂肪族不飽和部分または水酸基を包含する限り、Aに関して以前に記載したタイプの基を含有する化合物を包含する。好ましい化合物は、アリルグリシジルエーテルおよびビニルシクロヘキシルエポキシドのような官能基性化合物；1-ヘキセン、1-オクテンおよびビニルシクロヘキサンのようなアルケン；ならびに、1,5-ヘキサジエンのようなジエンを包含する。

【0128】

これらの引き続いての反応が利用される場合、5～70%のSiH基が、炭化水素、オキシ炭化水素または官能基へと置き換えられるか変換されることが好ましく、より好ましくは5～50%、最も好ましくは10～30%である。

【0129】

少なくとも1つの脂肪族不飽和部分または水酸基を含有する化合物（成分(B1)）、および有機水素シリコン化合物（成分(B)）を調製するのに使用される有機水素環状シロキサン（成分(A1)）は、既知の方法により調製されてもよく、または市販品である。前記反応において使用される該有機水素環状シロキサンが、相対的に純粋であり、実質的にオリゴマーの直鎖がないことが好ましい。

【0130】

該有機水素シリコン化合物を調製するのに有用な触媒（成分(C1)）は、ヒドロシリル化および/または縮合反応に典型的に用いられるものである。白金族金属含有触媒を使用することが、好ましい。白金族とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金、ならびにこれらの混合物のことである。本発明の組成物を調製する場合、これらの触媒の例および有用な量は、成分(C)に関して以前に記載されたものと同じである。

【0131】

少なくとも3つのSiH結合を持つ所望の有機水素シリコン化合物が調製された後の、追加の好ましいステップは、阻害剤を使用して該触媒を不活性化することである。このことに有用な該阻害剤は、当業界においてよく知られたものであり、本発明の成分(D)に関して以前に記載されたものである。不活性化に使用される阻害剤の最適レベルは、各阻害剤について変動する。一般的に、全固形分(全ての非溶媒成分)の重量%に基づき、0.2~1重量部のレベルが望ましい。

#### 【0132】

該反応の温度は、厳密には特定されないが、一般的には約20 ~ 150 の範囲に収まる。反応時間の長さもまた、厳密ではなく、一般的には制御剤の添加速度により決定される。

#### 【0133】

任意に、該反応は、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、およびヘプタンのような汎用溶媒を使用して行われ得る。

#### 【0134】

一旦該白金触媒が不活性化されてしまうと、ルーティーンの揮発除去手順が使用され得、未反応のポリ有機水素環状シロキサンや使用されたかも知れない如何なる溶媒をも除去する。

#### 【0135】

本発明の組成物は、成分(A)、(B)および(C)、ならびに如何なる任意の成分をも均一に、如何なる順序においても混合することにより調製され得、スパークテル、ドラムローラー、メカニカルスターラー、3ロールミル、シグマブレードミキサー、パン粉用ミキサー、および2ロールミルのような、如何なる適切な混合手段をも使用する。本組成物は、多成分~単一成分パッケージを包含する、如何なる所望のパッケージの組み合わせにおいても、供給され得る。成分(C)、つまり白金族金属含有触媒が、成分(A)、(B)、(D)、および如何なる他の任意成分の存在下にも、一緒にされることが好ましい。

#### 【0136】

本発明は、硬化コーティングの調製方法および該硬化コーティングに関し、該方法は、  
(I) (A) 少なくとも2つの脂肪族不飽和部分を持つ少なくとも1つの化合物；

(B) 1分子につき少なくとも3つのシリコン結合水素原子を含有する少なくとも1つの上記有機水素シリコン化合物；および

(C) この反応を触媒するに十分な量で存在する白金族金属含有触媒を混合し；

(II) (I) からのこの混合物を、基材の表面上にコーティングし；ならびに

(III) 該コーティングおよび該基材を、該コーティングを硬化させるに十分な量の(i) 熱および(ii) 照射から選択されるエネルギー源にさらすステップを含む。この方法は更に、ステップ(III)の後に、感圧接着剤を該コーティング上に適用することを含み得る。成分(A)、(B)および(C)は、以前に記載した通りであり、それらの好ましい実施形態および量を包含する。

#### 【0137】

「照射」により、紫外光；電子ビーム照射；ならびに -、 -、 - およびX線が意図される。「熱」により、赤外照射、熱風、マイクロ波照射等が意図される。勿論、照射は熱をよく伴うものであり、これら2つの組み合わせの使用は、本方法の範囲および意図するところに収まる。更なる好ましい方法では、この硬化プロセスは、拡大、ブラッシング、押し出し、噴霧、グラビア、キスロールおよびエアナイフのような、当業界において既知の如何なる適切な方式によっても、達成され得る。

#### 【0138】

本方法の好ましい実施形態では、この固体の基材は、紙、ポリオレフィンフィルム、およびポリオレフィンによりコーティングされた紙もしくは箔のような、フレキシブルなシート材料である。本発明のプロセスによりコーティングされ得る他の適切な固体の基材は、木、カードボードおよび綿のような他のセルロース材料；アルミニウム、銅、鋼および

10

20

30

40

50

銀のような金属材料；ガラスおよび石のようなシリコン材料；ならびに、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアクリレートのような合成ポリマー材料を包含する。形成するために、この固体の基材は、感圧接着剤用の剥離可能なライナーのような実質的にシート状；布もしくは箔；または、実質的に3次元形態であり得る。

【0139】

このシリコンコーティング組成物が基材上へとコーティングされた後、本明細書中で述べられるように、それは照射により加熱および／または照射され、この液体コーティングを硬化させ、それを該基材に接着させる。

【0140】

本発明のコーティング方法の好ましい実施形態では、紙、ポリオレフィンフィルム、およびポリオレフィンによりコーティングされた紙もしくは箔のような、フレキシブルなシート材料は、該シリコンコーティング組成物の薄いコーティングによりコーティングされ、好ましくは連続方式により、こうしてコーティングされた材料はそれから、加熱および／または照射され、該コーティングを急速に硬化させ、その少なくとも1つの表面上に、接着解放性コーティングを保持するシート状材料を提供する。該接着解放性コーティングは引き続いて、好ましくはイン・ライナー方式にて、感圧接着剤と触れるようにされ、剥離可能な、つまり解放可能な、接着剤／コーティング界面を持つ物品を形成する。このような物品の例は、剥離可能なバック（背面）を持つ接着ラベル、ロール形態の接着テープ、取り外し可能な容器中にパッケージされた接着剤を包含する。該感圧接着剤は、よく知られるアクリルもしくはラバータイプのようなシリコン主体でないもの、または、過酸化物もしくは白金により硬化可能なポリジ有機シロキサン主体の接着剤のようなシリコン主体のものであり得る。

【0141】

この方法は、感圧接着剤以外の接着材料にも適用可能である。該接着材料の例は、食品、グラファイト複合物、アスファルトおよびガムポリマーを包含する。

【0142】

コーティングを調製するのに有用であることに加えて、本組成物は、エラストマー、接着剤、泡または液体を調製するのににも有用である。

【0143】

以下の実施例は、本発明を更に教示するために開示されるが、本発明を限定するものではなく、添付の請求項により適切に叙述される。

【実施例】

【0144】

〔テスト方法〕

ガスクロマトグラフィー（GC）- GCデータが、FID、0.25ミクロンの膜厚の0.25mm i.d. DB-1カラムによるJ&W Scientific 30mを備えたHP5890Aにおいて収集された。

【0145】

ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）- GPCデータが、Waters 515ポンプ、Waters 717オートサンプラー、およびWaters 2410差屈折計を使用して、収集された。この分離は、2つの（300mm×7.5mm）Polymer Laboratories Plgel 5μm Mixed-Cカラムを用いてなされ、これは、Plgel 5μm保護カラムにより前処理された。HPLC級のトルエン溶出液が、1.0mL/分の流速にて使用され、カラムおよび検出器は、45℃に加熱された。50μLの1ショットの注入量を使用され、このサンプルは、0.45μmのPTFEシリンジフィルターを通して前濾過された。分子量平均は、1,300～850,000の分子量の範囲をカバーするポリジメチルシロキサン（PDMS）標準を使用して編み出された校正曲線（第4オーダー）に比較して、決定された。

【0146】

シリコン29核磁気分光（<sup>29</sup>Si NMR）の<sup>29</sup>Si NMRデータが、クロロホルム

10

20

30

40

50



D溶媒を使用して、Varian Mercury 300により収集された。この実験は、ゲート化されたデカップル化パルスシーケンスを用いる60秒の緩和時間（遅延）を用いて行われ、5mmのスイッチ可能なPFGプローブが使用された。あるいは、このサンプルは、0.03MのCr(acac)<sub>3</sub>を緩和試薬として用い、ゲート化されたデカップリングを用いる、Nalorac 16mm無シリコンPulsetune（登録商標）を使用して、Mercury 400を用いて行われ、定量的な条件を確保した（条件を一定に保った）。90°のパルス幅、および12秒の緩和時間（遅延）両方が、該400にて使用された。

#### 【0147】

SiH測定 - 材料は、125mLエーレンマイヤーフラスコ中（推定SiH含量により）0.01gの析まで算出され、サンプルの重量が記録された。これに、20mLの調製された酢酸水銀溶液（4%酢酸水銀粉末、96%（1:1混合物）メタノール/クロロホルム）が加えられ、該フラスコはその次に封をされ、混合するために攪拌された。ブランクのサンプル（SiH含有材料が全く加えられていない）も、比較用に調製された。サンプルが30分置かれた後、サンプルは20mLの調製された塩化カルシウム溶液（25%塩化カルシウム、75%メタノール）を用いてクエンチされた（反応を止められた）。その次に、小さなピペットから、10滴の調製されたフェノールフタレイン溶液（エタノール中の1%フェノールフタレイン）が加えられた。これらのサンプルはその次に、0.1Nメタノール性水酸化カリウムを用いて滴定され、測定が行われた。

#### 【0148】

パス・ライフ測定 - 粘度が、Brookfield DV-II+スピンドル粘度計、またはDV-II円錐およびプレート粘度計を用いて測定され、測定される処方の粘度範囲に関して適切なスピンドルおよびスピンドルスピードが使用された。パス・ライフは、十分に処方されたコーティング組成物の粘度が、40にて倍増するのに要する時間として定義される。

#### 【0149】

硬化の測定 - 抽出可能なシリコーンのパーセンテージに基づいて硬化を測定するために、シリコーンによりコーティングされた基材のサンプルが、円盤の形態で採取された。Oxford Lab-X3000 Benchtop XRF分析器により、X線蛍光（XRF）により、該サンプルに関する初期のコーティング重量の測定値を得た後、それは、攪拌しながら、メチルイソブチルケトン（MIBK）に30分間漬けられた。MIBK抽出後、該サンプルはMIBK溶媒から取り出され、風乾され、2番目のコーティング重量の測定値が得られた。この抽出可能なシリコーンのパーセンテージは、シリコーンコーティング重量における損失%として定義される。

#### 【0150】

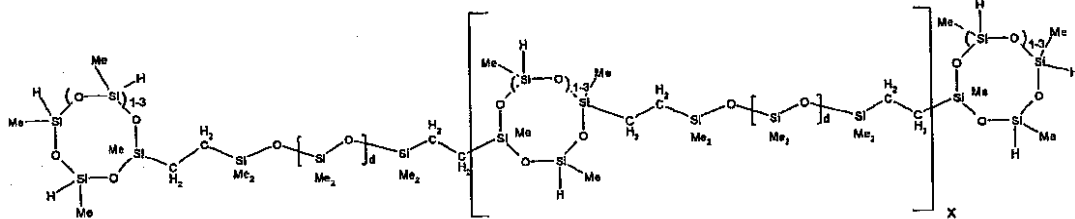
##### [有機水素シリコン化合物の調製]

実施例1：反応容器に、約4.4（49.1モルのSiH）の平均Dpを持つ2947gのポリ（メチル水素）環状シロキサン（MeH環状物）と、約8（14.4モルのビニル）の平均Dpを持つ5053gのジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマーとが加えられ、3.4:1のSiH/SiVi比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金（Pt）触媒が加えられて、約12ppmの白金含量を与えた。発熱反応が開始され、10分間の期間に亘り、該容器の内容物の温度が、25から137へと上昇した。2時間の冷却後、マレイン酸ビス（2-メトキシ-1-メチルエチル）（80g、1重量%）が加えられ、更なる活性から該Ptを安定化させた。この結果得られたポリマーは分離されずに、GCにより、約4%の未反応MeH環状物残存含量を持っていることが示された。単離された生成物は、78mPa・sの粘度を持っており、滴定により決定されたところでは0.42重量%のSiH濃度（HとしてのSiH）を持っており、ポリジメチルシロキサン（PDMS）標準に対してGPC数分子量（Mn）=2810および重量分子量（Mw）=8115を持っていた。該生成物の<sup>29</sup>Si NMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチ

レン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Meはメチルであり、xはMwに関して平均6.5であり、Mnに関して平均1.5であり、dは平均約8である。

【0151】

【化22】



10

【0152】

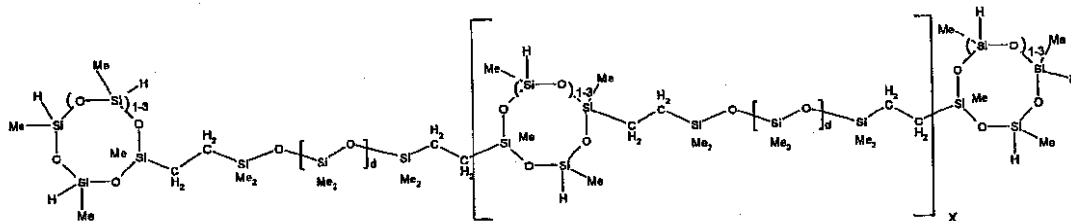
実施例2：反応容器に、約4.4(86.7モルのSiH)の平均重合度(Dp)を持つ5211gのポリ(メチル水素)環状シロキサン(MeH環状物)と、約8(9.6モルのビニル)の平均Dpを持つ3340gのジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンとが加えられ、9:1のSiH/SiVi比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金(Pt)触媒が加えられて、約12ppmの白金含量を与えた。発熱反応が開始され、10分間の期間に亘り、該容器の内容物の温度が、23 から100 へと上昇した。30分の冷却後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(60g、0.7重量%)が加えられ、更なる活性から該Ptを安定化させた。この結果得られたポリマーは、1mmHg50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、未反応のポリ(メチル水素)環状シロキサンを除去した。単離された生成物は、23mPa.sの粘度を持っており、滴定により決定されたところでは0.58重量%のSiH濃度(HとしてのSiH)を持っており、PDMS標準に対してGPCMn=1396およびMw=2753を持っていた。該架橋生成物の<sup>29</sup>SiNMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、メチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Meはメチルであり、xはMw

20

30

【0153】

【化23】



40

【0154】

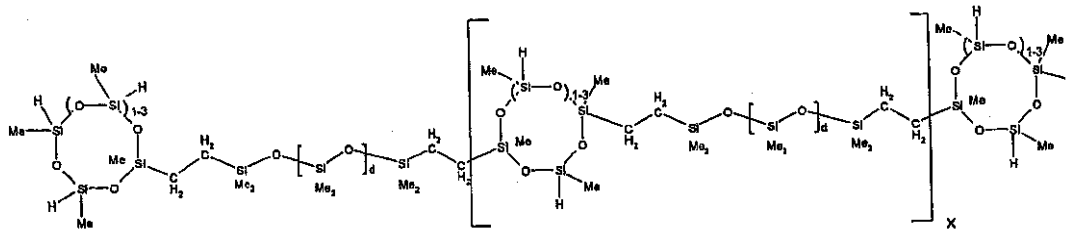
実施例3：反応容器に、約4.4の平均Dpを持つ11.1gのポリ(メチル水素)環状シロキサンと、約25の平均Dpを持つ50gのジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマーとが加えられ、3.5:1のSiH/SiVi比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈されたPt触媒が加えられて、約10ppmのPt含量を与えた。典型的かつ予期された発熱反応が観測された。この結果得られた生成物は分離されずに、該Ptが不活性化されることなしに、性能評価用に直ちに使用された。滴定は、該生成物が0.20重量%のSiH濃度(HとしてのSiH)を持っていることを示した。該生成物の<sup>29</sup>SiNMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた

50

分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証するであろうが、ここで、Meはメチルであり、xはMwに関して平均6.5であり、Mnに関して平均1.5であり、dは平均約8である。

【0155】

【化24】



10

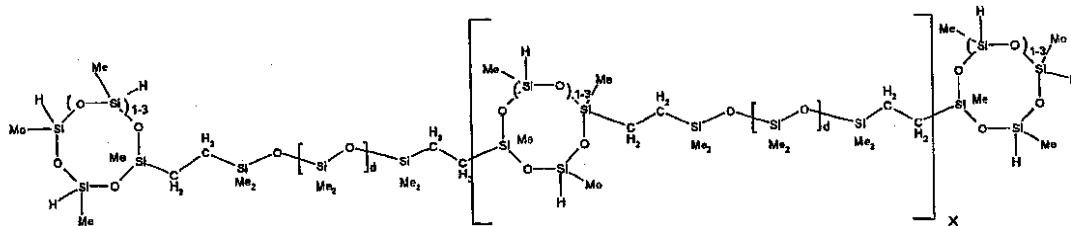
【0156】

実施例4：反応容器に、約4.4(5.2モルのSiH)の平均Dpを持つ312gのポリ(メチル水素)シクロシロキサンと、約60(1.5モルのVi)の平均Dpを持つ3000gのジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマーとが加えられ、3.5:1のSiH/SiVi比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈されたPt触媒が加えられて、約10ppmのPt含量を与えた。典型的かつ予期された発熱反応が観測された。3時間の冷却後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(9.9g、0.3重量%)が加えられ、該Ptを不活性化させた。この結果得られたポリマーは分離せずとも単離され、0.09重量%のSiH含量(HとしてのSiH)を有する1350cPのポリマーを与えた。該生成物の<sup>29</sup>Si NMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証するであろうが、ここで、Meはメチルであり、xはMwに関して平均6.5であり、Mnに関して平均1.5であり、dは平均約8である。

20

【0157】

【化25】



30

【0158】

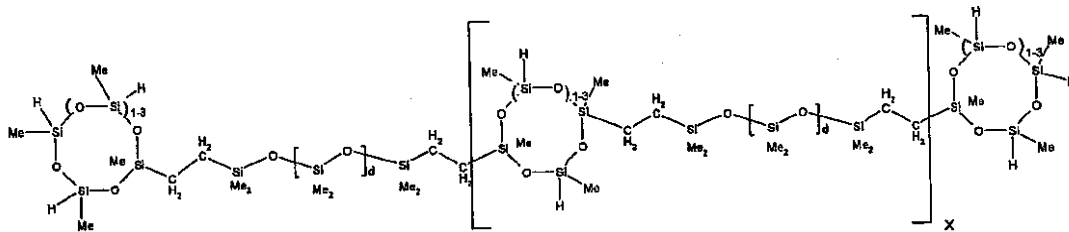
実施例5：反応容器に、約4.4(0.3モルのSiH)の平均Dpを持つ20.1gのポリ(メチル水素)シクロシロキサンと、約60(0.02モルのVi)の平均Dpを持つ50gのジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマーとが加えられ、15:1のSiH/SiVi比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈されたPt触媒が加えられて、約10ppmのPt含量を与えた。典型的かつ予期された発熱反応が観測された。この結果得られたポリマーは、ロータリー・エバポレーターにより分離され、揮発分を除去し、該Ptが不活性化されることなく、性能評価用に直ちに使用された。滴定は、該生成物が0.14重量%のSiH濃度(HとしてのSiH)を持っていることを示した。該生成物の<sup>29</sup>Si NMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、メチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証するであろうが、ここで、Meはメチルであり、xはMwに関して平均1.5であり、Mnに関して平均0であり、dは平均約8である。

40

50

【 0 1 5 9 】

【 化 2 6 】



【 0 1 6 0 】

10

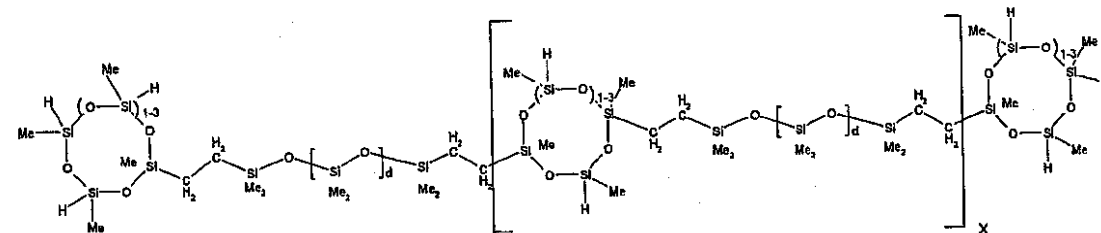
実施例 6：反応容器に、約 4.4 (5.0 モルの Si H) の平均 Dp を持つ 297.1 g のポリ(メチル水素)環状シロキサン(Me H 環状物)と、約 25 (0.15 モルのビニル)の平均 Dp を持つ 155.3 g のビニル末端封鎖ポリマーとが加えられ、33:1 の Si H / Si v i 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金(Pt)触媒が加えられ、約 12 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.4 g、1 重量%)が加えられ、更なる活性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mm Hg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応の Me H 環状物をも除去した。この単離された生成物は、49 mPa・s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.28 重量%の Si H 濃度(H としての Si H)を持っており、GPC により測定されたところでは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)標準に対して  $M_n = 2518$  および  $M_w = 33550$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Me はメチルであり、x は  $M_w$  に関して 10 に対応し、 $M_n$  に関して 0 に対応し、d は平均約 25 である。

20

【 0 1 6 1 】

【 化 2 7 】

30



【 0 1 6 2 】

実施例 7：反応容器に、約 4.4 (4.7 モルの Si H) の平均 Dp を持つ 279.0 g のポリ(メチル水素)環状シロキサン(Me H 環状物)と、175.0 g の 30 dp の OH-末端封鎖ポリマー(0.16 モルの OH)とが加えられ、30:1 の Si H / Si OH 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金(Pt)触媒が加えられ、約 12 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.40 g、1 重量%)が加えられ、更なる活性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mm Hg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ(メチル水素)環状シロキサンをも除去した。この単離された生成物は、422 mPa・s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.22 重量%の Si H 濃度(H としての Si H)を持っており、GPC により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)標準に対し

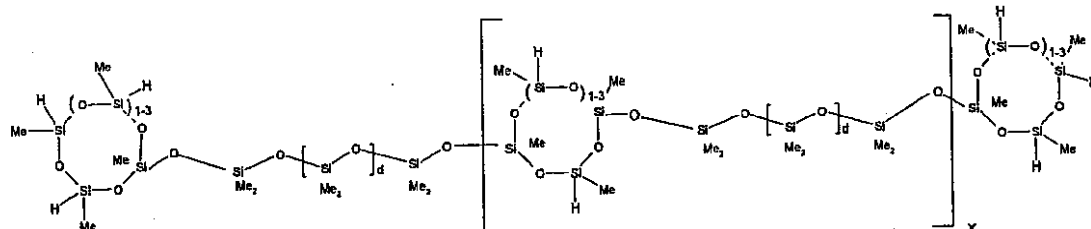
40

50

て  $M_n = 5510$  および  $M_w = 65260$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 解析は、全ての  $\text{OH}$  官能基が消費されており、 $\text{SiO}_{3/2}$  構造単位 (T) を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Me はメチルであり、 $x$  は  $M_w$  に関して平均 18 であり、 $M_n$  に関して平均 1.5 であり、 $d$  は平均約 30 である。

【0163】

【化28】



10

【0164】

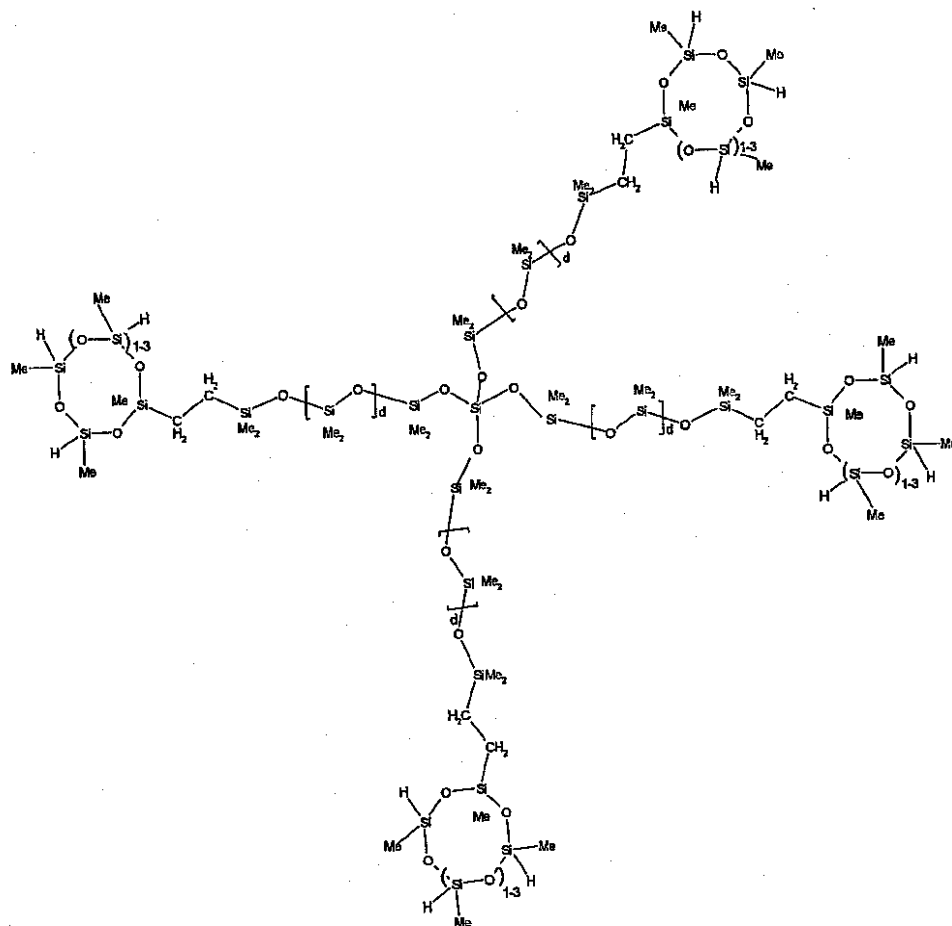
実施例 8：反応容器に、約 4.4 (4.5 モルの  $\text{SiH}$ ) の平均  $D_p$  を持つ 272.6 g のポリ (メチル水素) 環状シロキサン ( $\text{MeH}$  環状物) と、100 の平均  $D_p$  を持つ 175.0 g のビニルジメチルシロキシ末端封鎖ポリ (ジメチルシロキサン - シリケート) コポリマー (0.093 モルのビニル) とが加えられ、49 : 1 の  $\text{SiH} / \text{SiVi}$  比を  
与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 (Pt) 触媒が加えられ、約 12 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス (2 - メトキシ - 1 - メチルエチル) (0.39 g、1 重量%) が加えられ、更なる活性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mmHg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応の  $\text{MeH}$  環状物をも除去した。この単離された生成物は、263 mPa.s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.15 重量% の  $\text{SiH}$  濃度 ( $\text{H}$  としての  $\text{SiH}$ ) を持っており、GPC により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準に対して  $M_n = 5615$  および  $M_w = 30030$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 解析は、全ての  
ビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた名目上の  $M_n$  分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Me はメチルであり、 $d$  は約 25 である。この構造のオリゴマーは勿論、如何なる、つまり全ての腕からでも成長可能である。

20

30

【0165】

## 【化 29】



10

20

## 【0166】

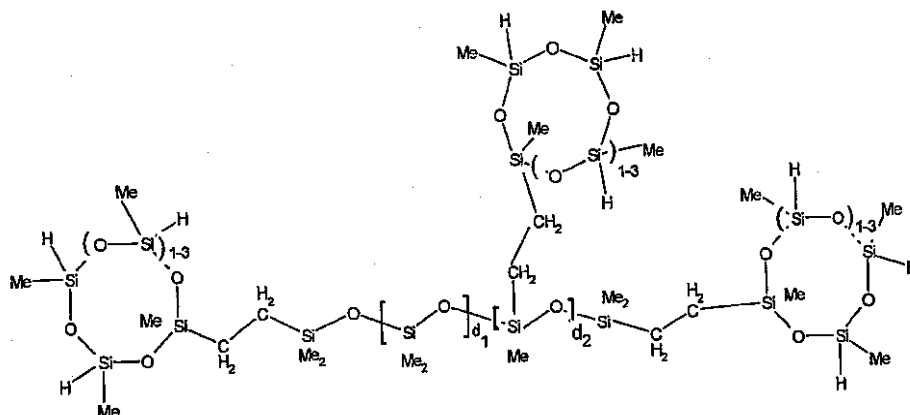
実施例 9：反応容器に、約 4.4 (4.0 モルの SiH) の平均 Dp を持つ 238.2 g のポリ(メチル水素)環状シロキサン (MeH 環状物) と、175.0 g のビニル末端封鎖およびビニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー (0.08 モルのビニル) とが加えられ、50 : 1 の SiH / SiVi 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 (Pt) 触媒が加えられ、約 12 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル) (0.39 g、1 重量%) が加えられ、更なる活性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mmHg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応の MeH 環状物をも除去した。この単離された生成物は、295 mPa・s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.15 重量% の SiH 濃度 (H としての SiH) を持っており、GPC により測定されたところでは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準に対して  $M_n = 6872$  および  $M_w = 21960$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた名目上の  $M_n$  分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖ペンダント末端封鎖 PDMS シロキサンポリマーに一致することを実証するものであるが、ここで、Me はメチルであり、 $d_1$  は約 97 であり、 $d_2$  は約 1.3 である。この構造のオリゴマーは、末端封鎖またはペンダントの腕から成長可能である。

30

40

## 【0167】

## 【化 30】



10

## 【0168】

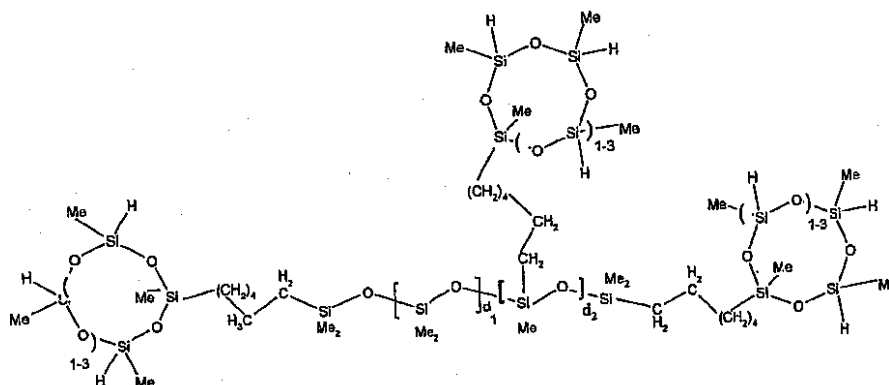
実施例 10：反応容器に、約 4.4 (3.9 モルの SiH) の平均 Dp を持つ 236.1 g のポリ (メチル水素) 環状シロキサン (MeH 環状物) と、175.0 g の末端封鎖およびヘキセニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー (0.076 モルのビニル) とが加えられ、52:1 の SiH/SiVi 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 (Pt) 触媒が加えられ、約 12 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス (2-メトキシ-1-メチルエチル) (0.39 g、1 重量%) が加えられ、更なる活性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mmHg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ (メチル水素) 環状シロキサンをも除去した。この単離された生成物は、284 mPa.s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.17 重量% の SiH 濃度 (H としての SiH) を持っており、GPC により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準に対して  $M_n = 4282$  および  $M_w = 17290$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた名目上の  $M_n$  分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖、末端封鎖およびペンダントシロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Me はメチルであり、 $d_1$  は約 97 であり、 $d_2$  は約 1.3 である。

20

30

## 【0169】

## 【化 31】



40

## 【0170】

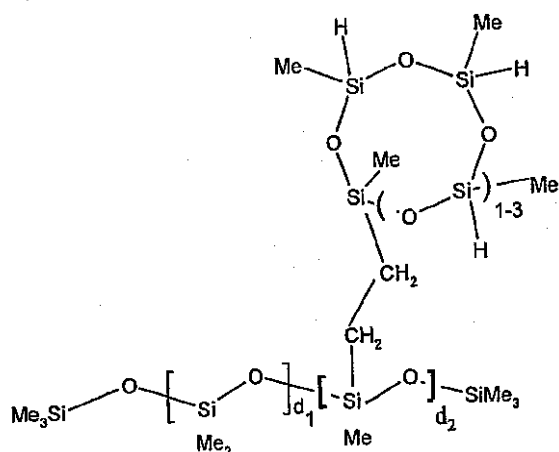
実施例 11：反応容器に、約 4.4 (4.8 モルの SiH) の平均 Dp を持つ 289.7 g のポリ (メチル水素) 環状シロキサン (MeH 環状物) と、約 165 (0.089 モルのビニル) の平均 Dp を持つ 175.0 g のトリメチルシロキシ末端封鎖、ビニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマーとが加えられ、54:1 の SiH/SiVi 比

50

を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金（Pt）触媒が加えられ、約12ppmのPt含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス（2-メトキシ-1-メチルエチル）（0.40g、1重量%）が加えられ、更なる活性から該Ptを安定化させた。この結果得られたポリマーは、1mmHg50にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ（メチル水素）環状物をも除去した。この単離された生成物は、1020mPa・sの粘度を持っており、滴定により決定されたところでは0.19重量%のSiH濃度（HとしてのSiH）を持っており、GPCにより決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン（PDMS）標準に対して $M_n = 8902$ および $M_w = 60370$ の分子量を持っていた。該生成物の $^{29}\text{Si}$ および $^{13}\text{C}$  NMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた名目上の $M_n$ 分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖ビニルペンダントシロキサンポリマーに一致することを実証するものであるが、ここで、Meはメチルであり、 $d_1$ は約157であり、 $d_2$ は約6である。

【0171】

【化32】



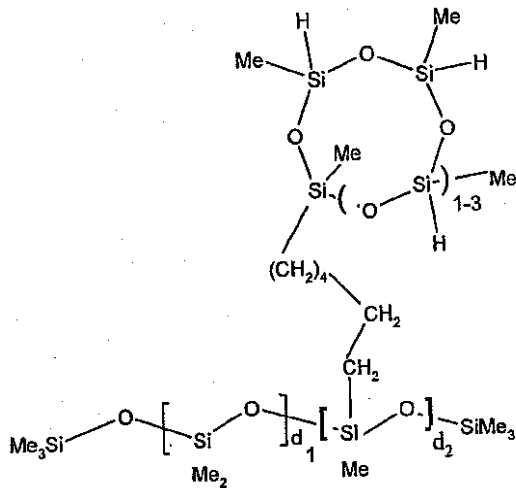
【0172】

**実施例12：**反応容器に、約4.4（3.9モルのSiH）の平均Dpを持つ233.9gのポリ（メチル水素）環状シロキサン（MeH環状物）と、175.0gのトリメチルシロキシ末端封鎖、ヘキセニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー（0.076モルのビニル）とが加えられ、51：1のSiH/SiVi比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金（Pt）触媒が加えられ、約12ppmのPt含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス（2-メトキシ-1-メチルエチル）（0.39g、1重量%）が加えられ、更なる活性から該Ptを安定化させた。この結果得られたポリマーは、1mmHg50にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ（メチル水素）環状物をも除去した。この単離された生成物は、585mPa・sの粘度を持っており、滴定により決定されたところでは0.15重量%のSiH濃度（HとしてのSiH）を持っており、GPCにより決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン（PDMS）標準に対して $M_n = 7930$ および $M_w = 50100$ の分子量を持っていた。該生成物の $^{29}\text{Si}$ および $^{13}\text{C}$  NMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた名目上の $M_n$ 分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖ペンダントシロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Meはメチルであり、 $d_1$ は約143であり、 $d_2$ は約5である。

【0173】



## 【化 3 3】



10

## 【 0 1 7 4 】

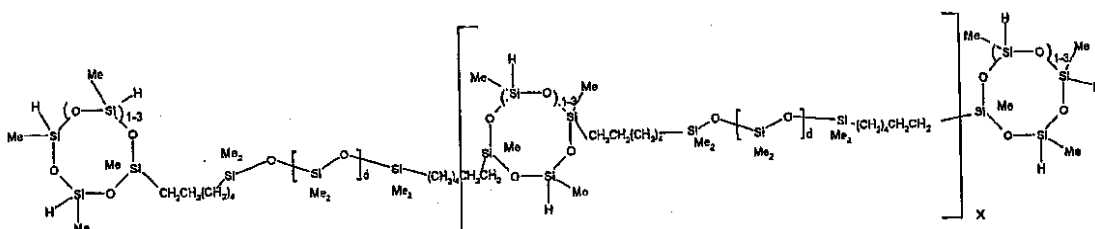
実施例 1 3 : 反応容器に、約 4 . 4 ( 6 . 9 モルの Si H ) の平均 D p を持つ 6 5 4 . 0 g のポリ ( メチル水素 ) 環状シロキサン ( Me H 環状物 ) と、 1 1 0 . 0 g のヘキセニル末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマー ( 0 . 2 5 モルのビニル ) とが加えられ、 4 4 : 1 の Si H / Si V i 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 ( P t ) 触媒が加えられ、約 1 2 p p m の P t 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス ( 2 - メトキシ - 1 - メチルエチル ) ( 0 . 3 9 g 、 1 重量 % ) が加えられ、更なる活性から該 P t を安定化させた。この結果得られたポリマーは、 1 m m H g 5 0 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ ( メチル水素 ) 環状シロキサンをも除去した。この単離された生成物は、 2 9 m P a . s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0 . 5 0 重量 % の Si H 濃度 ( H としての Si H ) を持っており、 G P C により測定されたところでは、ポリジメチルシロキサン ( P D M S ) 標準に対して  $M_n = 1648$  および  $M_w = 16060$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}Si$  および  $^{13}C$  NMR 解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Me はメチルであり、x は  $M_w$  に関して 8 に対応し、 $M_n$  に関して 0 に対応し、d は平均約 10 である。

20

30

## 【 0 1 7 5 】

## 【化 3 4】



40

## 【 0 1 7 6 】

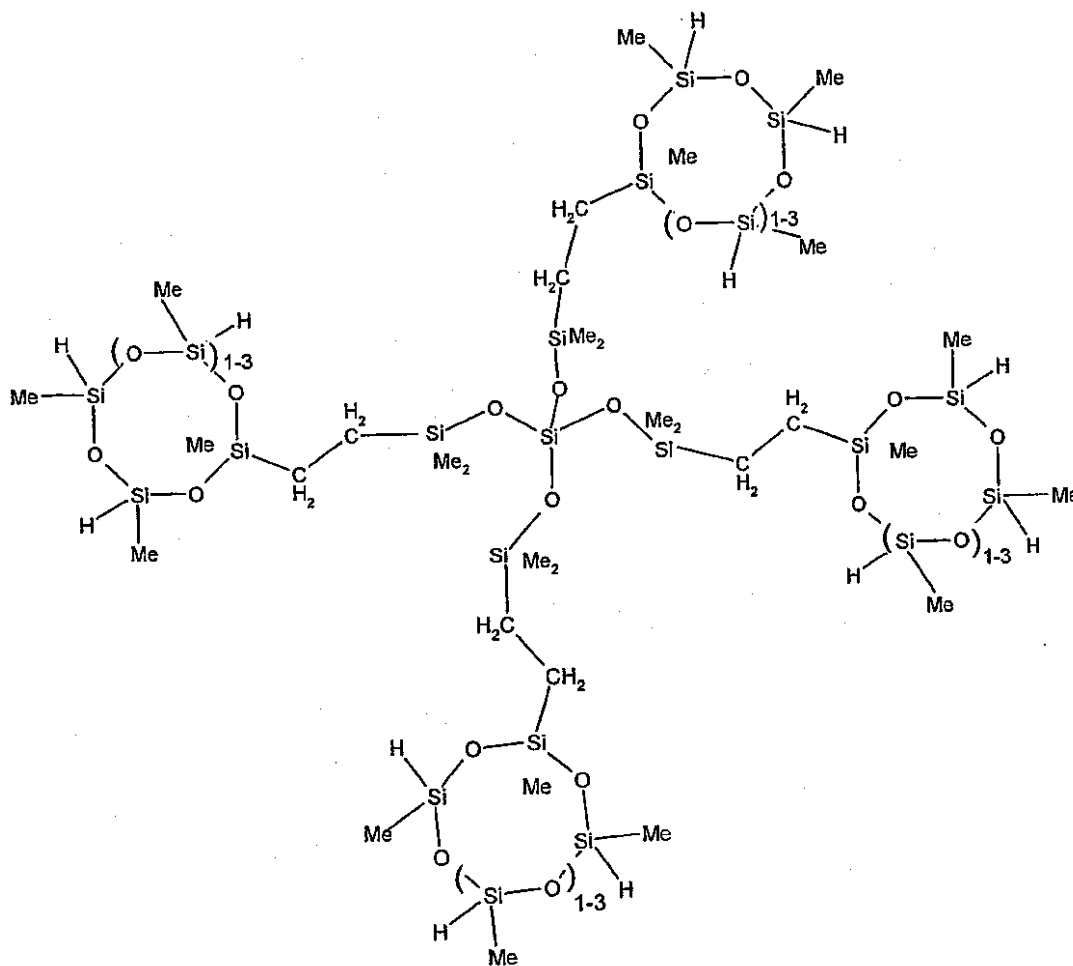
実施例 1 4 : 反応容器に、約 4 . 4 ( 1 4 . 0 モルの Si H ) の平均 D p を持つ 8 3 7 . 0 g のポリ ( メチル水素 ) 環状シロキサン ( Me H 環状物 ) と、 6 5 . 0 g のテトラキス ( ビニルジメチルシロキシ ) シラン ( 0 . 6 0 モルのビニル ) とが加えられ、 2 3 : 1 の Si H / Si V i 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 ( P t ) 触媒が加えられ、約 1 2 p p m の P t 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス ( 2 - メトキシ - 1 - メチルエチル ) ( 0 . 4 0 g 、 1 重量 % ) が加えられ、更

50

なる活性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mmHg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ(メチル水素)環状シロキサンをも除去した。この単離された生成物は、81 mPa・s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.90 重量%の SiH 濃度(Hとしての SiH)を持っており、GPC により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)標準に対して  $M_n = 1460$  および  $M_w = 18600$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた  $M_n$  に関して名目上の分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Me はメチルである。より高度なオリゴマーが、これらの分岐のいずれからでも成長し得る。

【0177】

【化35】



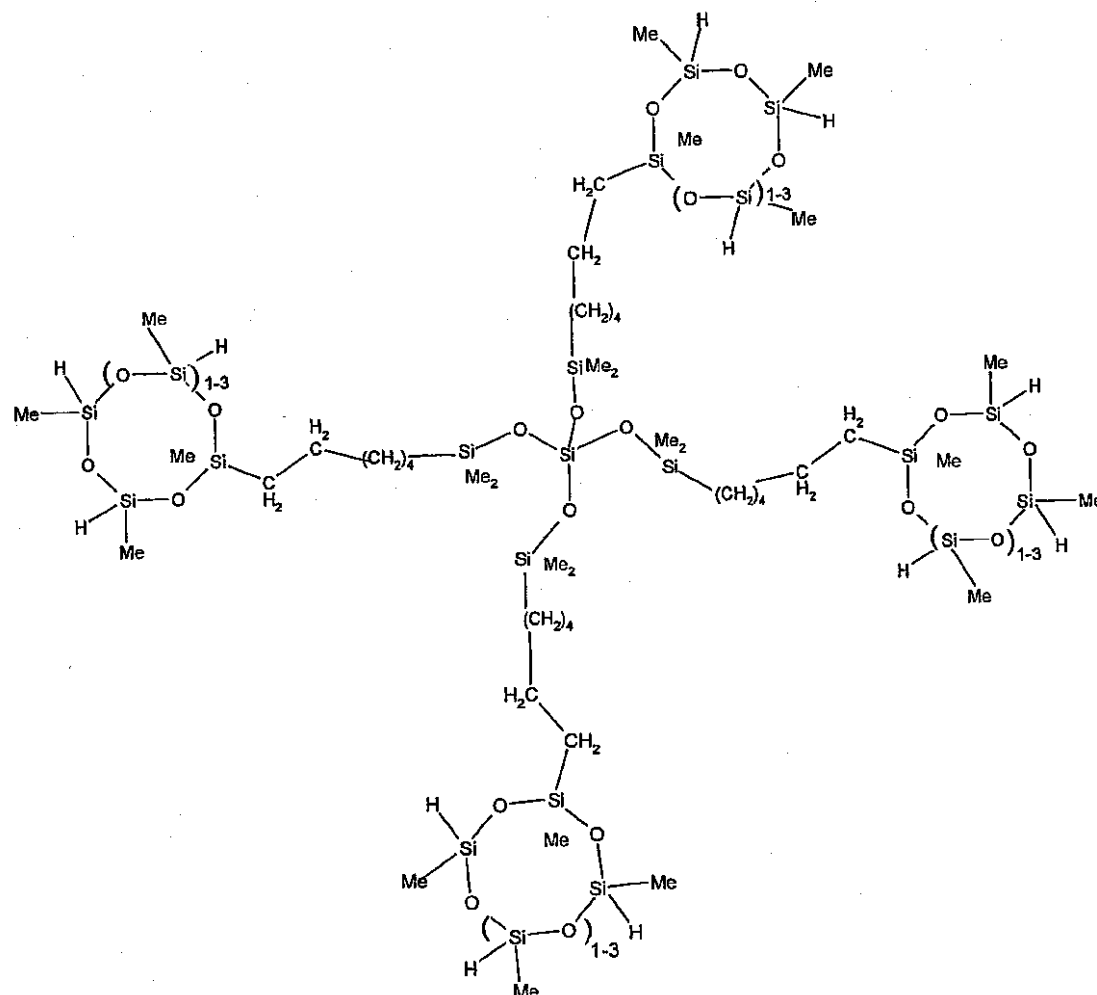
【0178】

実施例 15：反応容器に、約 4.4 (12.2 モルの SiH) の平均 Dp を持つ 729.7 g のポリ(メチル水素)環状シロキサン(MeH 環状物)と、85.0 g のテトラキス(ヘキサニルジメチルシロキシ)シラン(0.52 モルのビニル)とが加えられ、24:1 の SiH/SiV 比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金(Pt)触媒が加えられ、約 12 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応の結果、小～中程度の温度上昇となった。このサンプルを数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.40 g、1 重量%)が加えられ、更なる反応性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーは、1 mmHg 50 にてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ(メチル水素)環状物をも除去した。この単離された生成物は、32 mPa・s の粘度を持っており

、滴定により決定されたところでは0.70重量%のSiH濃度(HとしてのSiH)を持っており、GPCにより決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)標準に対して $M_n = 1453$ および $M_w = 27690$ の分子量を持っていた。該生成物の $^{29}\text{Si}$ および $^{13}\text{C}$ NMR解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた $M_n$ に関して名目上の分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖シロキサンポリマーに一致することを実証したが、ここで、Meはメチルである。より高度なオリゴマーが、これらの分岐のいずれからでも成長し得る。

【0179】

【化36】



【0180】

実施例16：反応容器に、約4.4(6.3モルのSiH)の平均Dpを持つ381.1gのポリ(メチル水素)環状シロキサン(MeH環状物)と、約7(0.29モルのビニル)の平均Dpを持つ80.0gのジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマーとが加えられ、22:1のSiH/SiV比を与えた。これらのポリマーが全て混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金(Pt)触媒が加えられ、約4ppmのPt含量を与えた。発熱反応が開始され、10分間の期間に亘り、該容器の内容物の温度が、室温を上回るまで上昇した。2時間の冷却後、この結果得られたポリマーは、1mmHgにてロータリー・エバポレーターにより分離され、如何なる未反応のポリ(メチル水素)環状シロキサンをも除去した。この材料はその後、室温へと冷却された。冷却後、150gの上記生成物が、もう1つ別の反応容器へと加えられた。その後、24.3g(0.29モルのビニル)の1-ヘキセンがゆっくりと、該反応容器へ加えられた。少量の添加の度に、発熱反応が開始された。2時間の冷却後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.87g、0.5重量%)が加えられ、更なる活

10

20

30

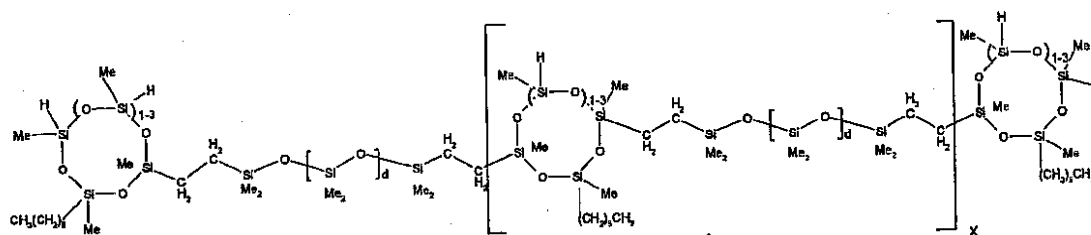
40

50

性から該 Pt を安定化させた。この結果得られたポリマーはその後、1 mmHg 95 °C にてロータリー・エバポレーターにより 2 回目の分離をされ、如何なる未反応の 1 - ヘキセンをも除去した。室温への冷却後、マレイン酸ビス(2 - メトキシ - 1 - メチルエチル) (0.87 g, 0.5 重量%) が加えられ、更なる活性から該 Pt を安定化させた。この材料はその後、室温へと冷却された。この単離された生成物は、62 mPa・s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.32 % の SiH 濃度 (H としての SiH) を持っており、GPC により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準に対して  $M_n = 1723$  および  $M_w = 15640$  の分子量を持っていた。該生成物の  $^{29}\text{Si NMR}$  解析は、全てのビニル官能基が消費されており、シレチレン架橋を与え、開環は起こっておらず、この結果得られた分子構造が、以下に記述されるようなメチル水素環状シロキサン封鎖直鎖シロキサンポリマーに一致することを実証するものであるが、ここで、 $x$  は  $M_n$  に関して約 1 であり、 $M_w$  に関して約 9 であり、 $d$  は平均約 7 である。

【0181】

【化37】

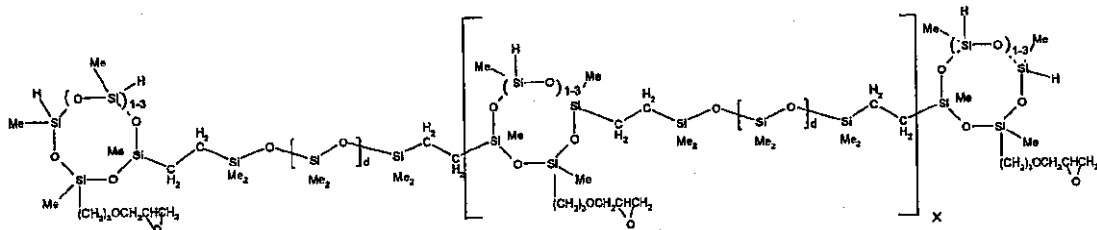


【0182】

**実施例 17:** 反応容器に、約 4.4 (12.2 モルの SiH) の平均  $D_p$  を持つ 737 g のポリ(メチル水素)環状シロキサン (MeH 環状物) と、約 8 の平均  $D_p$  を持つ 1263 g のジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマー (3.6 モルのビニル) とが加えられ、3.4 : 1 の SiH / SiVin 比を与えた。これらのポリマーがよく混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 (Pt) 触媒が加えられ、約 4 ppm の Pt 含量を与えた。発熱反応が開始され、10 分間に亘り、該反応の内容物の温度が、25 °C から 137 °C へと上昇した。この反応混合物を 25 °C へと冷却した後、9.1 g (0.80 モル) のアリルグリシジルエーテル (AGE) が加えられた。この反応はその後、50 °C へとマントル・ヒーターにより加熱され、この温度にて、この加熱は止められた。該反応混合物は、5 分間に亘り 66 °C まで発熱し続け、更に 5 分間 66 °C のままであった。この時点でのガスクロマトグラフィーによる分析は、痕跡量の AGE 出発原料をも全く示さなかった。この温度が下降し始めた時、加熱が再び開始され、該反応混合物は、2 時間 80 °C にて維持された。該反応はその後、25 °C へと冷却された。この結果得られた生成物を安定化させるため、4.2 g (0.2 重量%) のマレイン酸ビス(2 - メトキシ - 1 - メチルエチル) が、その後加えられた。この単離された生成物は、93 mPa・s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0.36 % の SiH 濃度 (H としての SiH) を持っており、GPC により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準に対して  $M_n = 2626$  および  $M_w = 6405$  の分子量を持っていた。その構造が以下に記述され、ここで、その SiH 官能基の 10 % が、プロピルグリシジルエーテル基により置き換えられており、 $x$  は 1 ~ 5 であり、 $d$  は約 8 である。

【0183】

## 【化 3 8】

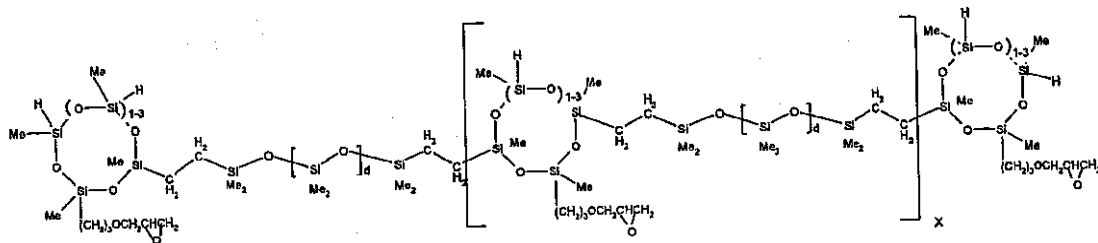


## 【 0 1 8 4】

実施例 1 8：反応容器に、約 4 . 4 ( 1 2 . 2 モルの S i H ) の平均 D p を持つ 7 3 7 . 0 g のポリ (メチル水素) 環状シロキサン ( M e H 環状物 ) と、約 8 の平均 D p を持つ 1 2 6 3 . 0 g のジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサンポリマー ( 3 . 6 モルのビニル ) とが加えられ、 3 . 4 : 1 の S i H / S i V i 比を与えた。これらのポリマーがよく混合され、ビニルシロキサンにより希釈された白金 ( P t ) 触媒が加えられ、約 4 p p m の P t 含量を与えた。発熱反応が開始され、 1 0 分間に亘り、該反応の内容物の温度が、 2 5 から 1 3 7 へと上昇した。この反応混合物を 2 5 へと冷却した後、 2 2 7 . 9 g ( 2 . 0 モル ) の A G E が加えられた。この反応はその後、 5 0 へとマントル・ヒーターにより加熱され、この温度にて、この加熱は止められた。該反応混合物は、 1 0 分間に亘り 9 1 まで発熱し続けた。この時点でのガスクロマトグラフィーによる分析は、痕跡量の A G E 出発原料をも全く示さなかった。該反応の温度が 8 0 へと下降して戻ってしまった時、加熱が再び開始され、該反応混合物は、 2 時間 8 0 に維持された。該反応はその後、 2 5 へと冷却された。この結果得られた生成物を安定化させるため、 4 . 2 g ( 0 . 2 重量 % ) のマレイン酸ビス ( 2 - メトキシ - 1 - メチルエチル ) が、その後加えられた。この単離された生成物は、 8 5 m P a . s の粘度を持っており、滴定により決定されたところでは 0 . 3 0 % の S i H 濃度 ( H としての S i H ) を持っており、 G P C により決定されたところでは、ポリジメチルシロキサン ( P D M S ) 標準に対して M n = 2 8 6 7 および M w = 7 5 6 1 の分子量を持っていた。その構造が以下に記述され、ここで、その S i H 官能基の 2 5 % が、プロピルグリシジルエーテル基により置き換えられており、 x は 1 ~ 5 であり、 d は約 8 である。

## 【 0 1 8 5】

## 【化 3 9】



## 【 0 1 8 6】

## 【コーティングの調製】

コーティングが、ビニルシロキサンにより希釈された白金 ( P t ) ( 触媒 )、マレイン酸ビス ( 2 - メトキシ - 1 - メチルエチル ) ( 阻害剤 )、 1 3 0 の平均重合度を有するジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサン ( P D M S ) ポリマー ( P - 1 )、ならびに、実施例 1 ~ 1 8 により調製された有機水素シリコン化合物架橋剤が、または約 4 0 の全平均重合度およびそのシロキサン鎖上に約 7 0 モル % のメチル水素部分を持つトリメチルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサン - メチル水素シロキサンコポリマー ( C - 1 ) から選択される比較例の架橋剤が、または約 2 0 の全平均重合度を持つトリメチルシロキシ末端封鎖ポリ (メチル水素) シロキサンポリマー ( C - 1 ) から選択される比較例の架橋剤を使用して、 1 . 6 : 1 の S i H : V i 比にて処方された。これらの処方物は、このジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサン ( P D M S ) ポリマ

一、このSiH含有材料、および該阻害剤を容器中で混合し、その後、混合して各コーティング処方物を形成させながら該白金触媒加えることにより、調製された。各処方物はその後、Oxford Lab - X3000ベンチトップXRF分析器によりX線蛍光(XRF)により測定されたところでは約1.5ミクロンの厚さにて、紙上へとコーティングされ、6秒間華氏300度にて、動いているウェブ上にて硬化された。使用された触媒および阻害剤の量ならびにバス・ライフ測定値が表1に提供され、硬化比較測定値が表2に見出される。

【0187】

【表1】

表1. コーティングのバス・ライフの比較

| バス・ライフ (時間) |      |     |     |     |      |
|-------------|------|-----|-----|-----|------|
| 白金濃度 (ppm)  | 100  | 100 | 60  | 20  | 20   |
| 阻害剤濃度 (%)   | 0.1  | 0.7 | 0.4 | 0.1 | 0.7  |
| 架橋剤         |      |     |     |     |      |
| 実施例1        | 58   | 340 | 360 | 230 | 1350 |
| C-1*        | 0.06 | 22  | 10  | 1.1 | 104  |
| C-2*        | 0.05 | 14  | 6   | 0.8 | 105  |
| 実施例6        | 14   |     |     |     |      |
| 実施例7        | 0.33 |     |     |     |      |
| 実施例8        | 14   |     |     |     |      |
| 実施例9        | 14   |     |     |     |      |
| 実施例10       | 14   |     |     |     |      |
| 実施例11       | 0.25 |     |     |     |      |
| 実施例12       | 5    |     |     |     |      |
| 実施例13       | 5    |     |     |     |      |
| 実施例14       | 0.5  |     |     |     |      |
| 実施例15       | 6    |     |     |     |      |
| 実施例16       | 12   |     |     |     |      |
| 実施例17       | 1.0  |     |     |     |      |
| 実施例18       | 5.4  |     |     |     |      |

\*比較例

【0188】

【表 2】

表 2. コーティングの硬化の比較

| 抽出可能なシリコン (%) |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 白金濃度 (ppm)    | 100 | 60  | 20  | 20  | 20  | 10  | 5   |
| 阻害剤濃度 (%)     | 0.7 | 0.4 | 0.1 | 0.4 | 0.7 | 0.4 | 0.4 |
| 架橋剤           |     |     |     |     |     |     |     |
| 実施例 1         | 3   | 4   | 4   | 3   | 4   | 2   | 6   |
| 実施例 2         |     |     |     | 3   | 5   | 4   |     |
| 実施例 3         |     |     |     |     |     | 2   | 4   |
| 実施例 4         |     |     |     |     |     | 2   | 2   |
| 実施例 5         |     |     |     |     |     | 3   | 17  |
| 実施例 6         |     |     |     | 2   |     | 4   | 42  |
| 実施例 7         |     |     |     | 2   |     | 10  |     |
| 実施例 8         |     |     |     | 2   |     | 4   | 20  |
| 実施例 9         |     |     |     | 3   |     | 8   |     |
| 実施例 10        |     |     |     | 2   |     | 8   |     |
| 実施例 11        |     |     |     | 4   |     | 10  |     |
| 実施例 12        |     |     |     | 4   |     | 6   |     |
| 実施例 13        |     |     |     | 4   |     | 14  |     |
| 実施例 14        |     |     |     | 7   |     | 25  |     |
| 実施例 15        |     |     |     | 3   |     | 9   |     |
| 実施例 16        |     |     |     | 4   |     | 4   | 8   |
| 実施例 17        |     |     |     | 3   |     |     |     |
| 実施例 18        |     |     |     | 2   |     |     |     |
| C-1*          | 3   | 4   | 4   |     | 8   | 12  | 40  |
| C-2*          | 3   | 5   | 27  | 25  | 43  | 75  | 94  |

\*比較例

## 【0189】

接着テスト：高温高湿下の接着に関してテストするために、ビニルシロキサンにより希釈された白金 (Pt) (触媒)、マレイン酸ビス (2-メトキシ-1-メチルエチル) (阻害剤)、130の平均重合度を有するジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサン (PDMS) ポリマー (P-1) もしくは160の平均Dpを有するジメチルビニルシロキシ末端封鎖ポリ (ジメチルシロキサン-シリケート) コポリマー (P-1)、ならびに、実施例18により調製された有機水素シリコン化合物もしくは約20の全平均重合度を持つトリメチルシロキシ末端封鎖ポリ (メチル水素) シロキサンポリマーである比較例の架橋剤 (C-2) を使用して、1.6:1のSiH:Vi比にて、コーティングが処方された。これらの処方物は、適切なポリマー、SiH含有材料、および該阻害剤を容器中で混合し、その後、混合して各コーティング処方物を形成させながら該白金触媒を加えることにより、調製された。これらのコーティングはその後、約1.5ミクロンの厚さにて紙上へとコーティングされ、抽出可能なシリコンが5%未満になるまで、動いているウェブ上にて硬化された。これらの硬化されたコーティングはその後、アクリルエマル

ション接着剤を用いて積層され、華氏 150 度相対湿度 85 % に維持された環境条件制御チャンパー中で経時変化された。その基材へのこれらの解放性コーティングの接着は、指により引き剥がすテストにより、定期的に測定された。もし引き剥がされれば「Y」の印が書き込まれ、接着が乏しいことを示し、もし引き剥がされなければ「N」の印が書き込まれ、接着が良いことを示す。これらの結果に関しては、表 3 を参照のこと。

【0190】

【表 3】

表 3. 高温高湿下の経過後の、基材へのコーティングの接着

|           |        |        |       | 指による<br>引き剥がし<br>(Y/N) |   |   |
|-----------|--------|--------|-------|------------------------|---|---|
| 経過期間 (日): |        |        |       | 0                      | 1 | 7 |
| ポリマー      | 架橋剤    | P t 濃度 | 基材    |                        |   |   |
| P-1       | 実施例 18 | 20     | グラシン紙 | N                      | N | N |
| P-1       | C-2*   | 100    | グラシン紙 | N                      | N | Y |
|           |        |        |       |                        |   |   |
| P-2       | 実施例 18 | 20     | グラシン紙 | N                      | N | N |
| P-2       | C-2*   | 20     | グラシン紙 | N                      | Y |   |

\*比較例

10

20



---

 フロントページの続き

- (72)発明者 アッシュ、カルメン  
アメリカ合衆国、ミシガン州、ビーヴァートン、サウス・バード・ロード 3137
- (72)発明者 チャップマン、ブライアン  
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、リングル・レーン 401
- (72)発明者 ダーフィー、ローレン  
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、バーリントン・ドライブ 1807
- (72)発明者 ヘンセル、ロバート  
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ダートマス 2916
- (72)発明者 ジョーンズ、ロレッタ  
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ストーニー・クリーク・ドライブ 5109
- (72)発明者 ミCHEL、ティモシー  
アメリカ合衆国、ミシガン州、クリオ、クラリオン・ストリート 508
- (72)発明者 トンジ、ジェームズ  
アメリカ合衆国、ミシガン州、サンフォード、ノース・レイクビュー・ドライブ 3105
- (72)発明者 ヴァン・ドルト、ポール  
アメリカ合衆国、ミシガン州、サンフォード、ノース・レイクビュー・ドライブ 3051

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平07-309950(JP,A)  
特開平05-004995(JP,A)  
特開平06-166752(JP,A)  
特開平03-281571(JP,A)  
特開平07-268100(JP,A)  
特開平11-001560(JP,A)  
特開平06-306174(JP,A)  
特開平10-176110(JP,A)  
特開2003-238809(JP,A)  
特開2002-317048(JP,A)  
特表2005-523980(JP,A)  
特開平03-095266(JP,A)  
特開平08-041354(JP,A)  
特開平06-256637(JP,A)  
特開平08-053661(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16  
C08K 3/00- 13/08  
C08G 77/00- 77/62  
C09D 1/00-201/10  
C09J 1/00-201/10  
CA/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)