

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7033190号

(P7033190)

(45)発行日 令和4年3月9日(2022.3.9)

(24)登録日 令和4年3月1日(2022.3.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	83/07	(2006.01)	C 0 8 L	83/07
C 0 8 K	5/05	(2006.01)	C 0 8 K	5/05
C 0 8 L	83/05	(2006.01)	C 0 8 L	83/05
C 0 9 D	183/05	(2006.01)	C 0 9 D	183/05
C 0 9 D	183/07	(2006.01)	C 0 9 D	183/07

請求項の数 13 (全43頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-504671(P2020-504671)

(86)(22)出願日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(65)公表番号 特表2020-535236(P2020-535236
A)

(43)公表日 令和2年12月3日(2020.12.3)

(86)国際出願番号 PCT/US2018/056173

(87)国際公開番号 WO2019/079365

(87)国際公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)

審査請求日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(31)優先権主張番号 62/574,393

(32)優先日 平成29年10月19日(2017.10.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)早期審査対象出願
前置審査

(73)特許権者 590001418

ダウ シリコーンズ コーポレーション
アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
ルツバーグ ロード 2 2 0 0

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者

リー、チャンチエ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0
ミッドランド、パインウッド ドライブ
4 6 0 8

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヒドロシリル化反応抑制剤として有用な 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールを含有するポリオルガノシロキサン組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性組成物であって、

A) 1分子当たり少なくとも2個のケイ素結合脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサンと、

B) 1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンと、

ただし、

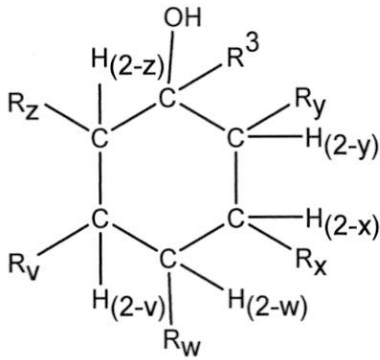
出発材料 A) が、1分子当たり平均で2個のケイ素結合脂肪族不飽和基を有する場合、その時は出発材料 B) が、1分子当たり平均で2個を超えるケイ素結合水素原子を有し、

出発材料 B) が、1分子あたり平均で2個のケイ素結合水素原子を有する場合、その時は出発材料 A) が、1分子あたり平均で2個を超えるケイ素結合脂肪族不飽和基を有し、

C) ヒドロシリル化反応触媒と、

D) 2 - 置換 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールと、を含み、出発材料 D) が、一般式

【化 1】



10

を有し、式中、 R^3 は、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキニル基であり、各Rは、メチルまたはイソプロピルであり、ただし、添字 $x = 1$ 、添字 $z = 1$ 、添字 $v = w = y = 0$ であるか；又は添字 $z = 2$ 、添字 $v = w = x = y = 0$ である、硬化性組成物。

【請求項 2】

出発材料A)が、単位式 $(R^1)_3SiO_{1/2}$)_p($(R^2)_2(R^1)_2SiO_{1/2}$)_q($(R^1)_2SiO_{2/2}$)_r($SiO_{4/2}$)_sの分岐シロキサンを含み、式中、各 R^1 は、独立して、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基または脂肪族不飽和を含まない一価ハロゲン化炭化水素基であり、各 R^2 は、脂肪族不飽和一価炭化水素基であり、添字 $p \geq 0$ 、添字 $q \geq 2$ 、 $15 \leq r \leq 995$ 、添字 $s > 0$ であり、

20

出発材料B)が、単位式 $(R^6)_3SiO_{1/2}$)_h($(R^5)_2SiO_{2/2}$)_i($(R^5)HSiO_{2/2}$)_jのポリオルガノハイドロジェンシロキサンを含み、式中、各 R^6 は、独立して、水素または R^5 であり、各 R^5 は、一価炭化水素基または一価ハロゲン化炭化水素基であり、添字 $h \geq 2$ 、添字 $i \geq 0$ 、添字 $j \geq 2$ であり、
出発材料C)が、白金触媒を含み、前記硬化性組成物が、剥離コーティング組成物である、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

出発材料D)において、 R^3 は、炭素数2～6のアルキニル基であり、各Rは、メチルであり、ただし、添字 $z = 2$ 、添字 $v = w = x = y = 0$ である、請求項1または請求項2に記載の組成物。

30

【請求項 4】

各 R^3 は、炭素数2～6のアルキニル基であり、添字 $x = 1$ 、添字 $z = 1$ 、添字 $v = w = y = 0$ である、請求項1または請求項2に記載の組成物。

【請求項 5】

各 R^3 は、エチニルである、請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

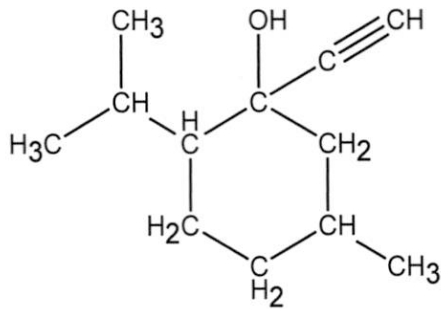
出発材料D)が、一般式D1)、一般式D2)、またはD1)とD2)の両方からなる群から選択され、

40

D1)は、

50

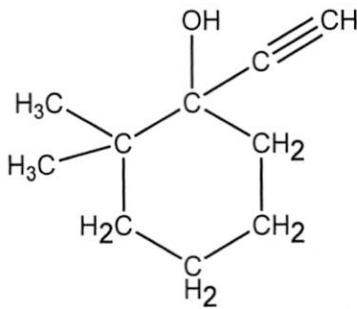
【化 2】



10

であり、D 2) は、

【化 3】



20

である、請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 7】

基材へのコーティングの形成方法であって、

- 1) 請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物を基材に塗布することと、
- 任意に、2) 前記組成物を塗布する前に、前記基材を処理することと、
- 3) 前記組成物を加熱し、それによって組成物を硬化させて、前記基材上に前記コーティングを形成することと、を含む、方法。

30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法によって調製された、コーティングされた基材。

【請求項 9】

前記組成物が、剥離コーティング組成物である、請求項 8 に記載のコーティングされた基材。

【請求項 10】

1) A)、B)、C)、および D) を含む出発材料を、25 以下の室温で混合することを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の硬化性組成物の調製方法。

【請求項 11】

工程 1) が、前記出発材料を混合し、それによって混合物を形成することを含み、前記硬化性組成物が、剥離コーティング組成物であり、前記剥離コーティング組成物が、出発材料 A)とは異なる E) 1 分子あたり平均で 1 つ以上の末端脂肪族不飽和基を有するポリジオルガノシロキサン、F) 定着添加剤、G) 溶媒、H) ミス防止添加剤、I) 剥離調節剤、および J) 着色剤のうち 1 種以上をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

40

【請求項 12】

請求項 11 の混合物を基材上に塗布することと、前記剥離コーティング組成物を硬化させることと、を含む剥離ライナーの調製方法。

【請求項 13】

前記組成物が、剥離コーティング組成物であり、前記剥離コーティング組成物が、出発材

50

料A)とは異なるE) 1分子あたり平均で1つ以上の末端脂肪族不飽和基を有するポリジオルガノシロキサン、F) 定着添加剤、G) 溶媒、H) ミス上防止添加剤、I) 剥離調節剤、およびJ) 着色剤のうちの1種以上をさらに含む、請求項5に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第119条に基づき、2017年10月19日に出願された米国仮特許出願第62/574393号の優先権を主張する。米国仮特許出願第62/574393号は、参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0002】

2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールは、ヒドロシリル化反応抑制剤として有用である。抑制剤は、硬化性組成物に有用である。硬化性組成物は、フィルムまたは紙などの基材上にコーティングし、ヒドロシリル化反応を介して硬化させて、剥離ライナーを形成するのに好適な剥離コーティング組成物であり得る。

【背景技術】

【0003】

剥離コーティングの調製に有用なヒドロシリル化反応硬化性組成物は、典型的には、末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合基を有するポリオルガノシロキサン、ポリオルガノヒドロジェンシロキサン、白金触媒、および反応速度を制御する抑制剤としてのアセチレンアルコールを含む。このような抑制剤の1つは、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(ETCH)である。

20

【0004】

しかしながら、ETCHは欠点を有する。ETCHは、1気圧で33の融点を有し、25の室温(RT)で固体になる。したがって、ETCHを剥離コーティング組成物に配合するには、ETCHは、最初に加熱する必要がある。そして、組成物からのETCHの結晶化を回避するために、末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合基を有するポリオルガノシロキサンなどの他の出発材料も、加熱する必要がある。

【0005】

白金触媒と抑制剤と一緒に作用して、剥離コーティング組成物の許容可能な作用時間を提供する。剥離コーティング組成物は、典型的には、コーティング浴からコーティング装置に供給される。コーティング浴は、コーティング装置に供給されて、薄膜を形成する(例えば、組成物は、容器中のバルクから供給されて、ロールコーターのロール上に剥離コーティング組成物の薄膜を形成する)。作用時間は、バルク浴寿命および薄膜浴寿命に分けることができる。バルク浴寿命とは、コーティング浴の粘度が、40のコーティング浴の初期粘度と比較して2倍になる時間である。薄膜浴寿命は、2ミルのコーティング膜が、RTで硬化する時間を示す。剥離コーティング組成物のバルク浴寿命が短すぎる場合、コーティング浴、配管、またはコーティング装置の他の部分がゲル化する危険性がある。薄膜浴寿命が短すぎる場合、コーティング装置の一部、例えばコーターロールで薄膜がゲル化する危険性がある。白金の濃度を低下させるか、抑制剤の濃度を増加させることによって、表面上は長い浴寿命が容易に達成され得る。しかしながら、抑制剤の含有量を増加させる、または白金の含有量を低下させるいずれかでは、剥離コーティング組成物の硬化が遅すぎるため、組成物が基材に塗布されると、コーティング装置内での組成物の不十分な硬化によって、得られた剥離コーティングに、不十分な摩擦落ち抵抗がもたらされ得る。したがって、触媒および抑制剤およびそれらの相対量は、所望の高速硬化および適切なバルク浴寿命および適切な薄膜浴寿命を達成するように選択される。ETCHは、特定の白金触媒と組み合わせて、剥離コーティング用途に適切なバルク浴寿命および薄膜浴寿命を生成し得るが、その一方で、十分なバルク浴寿命および薄膜浴寿命を維持しながら、所望の硬化特性を達成するには、比較的高い濃度の高価な白金触媒(Karstedtの触媒など)が求められる。

30

40

50

【 0 0 0 6 】

通常の貯蔵および使用温度下で組成物から沈殿または結晶化しない抑制剤を含むヒドロシリル化反応硬化性組成物を生成する業界ニーズが存在する。剥離コーティング業界では、以下の特性、良好なバルク浴寿命、良好な薄膜浴寿命、および良好な摩擦落ち抵抗または他の特性を有する剥離コーティングを基材上に形成するための硬化性、のうちの1つ以上を有する、剥離コーティング組成物を提供するニーズが存在する。また、業界では、剥離コーティングの製造コストを削減したいという要望が存在する。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 7 】

硬化性組成物は、

A) 1分子当たり平均で少なくとも2個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合基を有するポリオルガノシロキサンと、

B) 1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンと、

ただし、

出発材料A)が、1分子当たり平均で2個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有する場合、その時は出発材料B)は、1分子当たり平均で2個を超えるケイ素結合水素原子を有し、

出発材料B)が、1分子あたり平均で2個のケイ素結合水素原子を有する場合、その時は出発材料A)は、1分子あたり平均で2個を超える末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有し、

C) ヒドロシリル化反応触媒と、

D) 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールと、を含む。ポリオルガノシロキサン組成物は、基材上にコーティングされ、ヒドロシリル化反応を介して硬化して、剥離ライナーなどのコーティングされた基材を調製し得る。

【 0 0 0 8 】

2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、ヒドロシリル化反応硬化性組成物の抑制剤として有用である。2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、式：

10

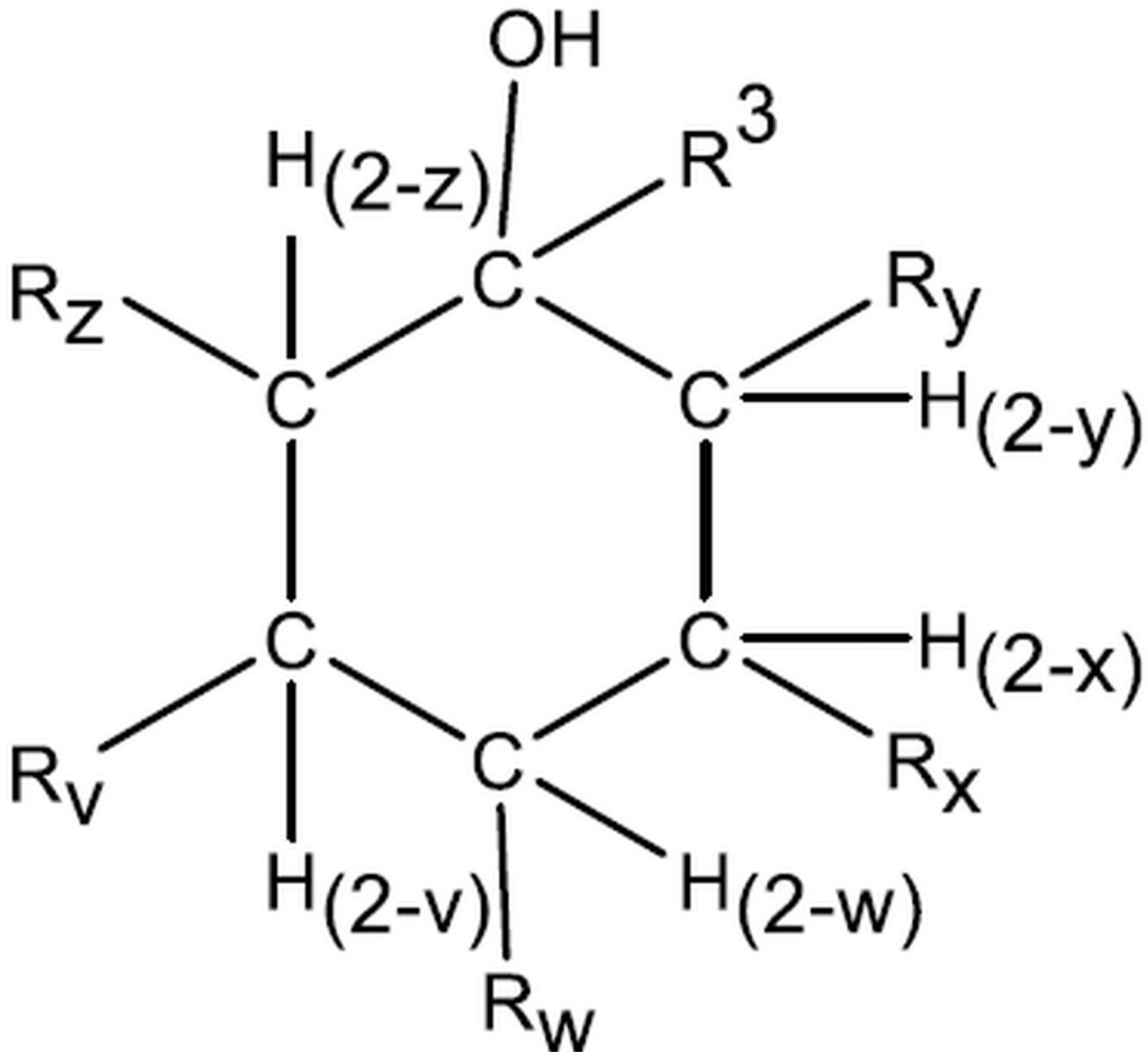
20

30

40

50

【化 1】



10

20

30

を有してもよく、式中、 R^3 は、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキニル基であり、各Rは少なくとも1個の炭素原子を有する独立して選択された一価炭化水素基であり、添字 v は0~2であり、添字 w は0~2であり、添字 x は0~2であり、添字 y は0~2であり、添字 z は0~2であり、ただし、量 $(v+w+x+y+z) > 1$ 、量 $(y+z)$ は1~4である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】剥離ライナー100の部分断面図を示す。剥離ライナーは、本明細書に記載される剥離コーティング組成物を、フィルム基材103の第1の表面102上で硬化させることによって調整された剥離コーティング101を含む。剥離ライナー100は、フィルム基材103の対向面105に取り付けられたキャリア104をさらに含む。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書に記載される硬化性組成物は、A) 1分子当たり少なくとも2個のケイ素結合脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサンと、B) 1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンと、ただし、出発材料A)が、1分子当たり平均で2個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有する場合、その時は出発材料B)は、1分子当たり平均で2個を超えるケイ素結合水素原子を有し、出発材料B)が、1分子あたり平均で2個のケイ素結合水素原子を有

50

する場合、その時は出発材料 A) は、1 分子あたり平均で 2 個を超える末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有し、C) ヒドロシリル化反応触媒と、D) 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールと、を含む。

【 0 0 1 1 】

硬化性組成物中の出発材料 A) は、1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素結合脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン、あるいは、1 分子当たり平均で少なくとも 2 個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合基を有するポリオルガノシロキサンである。このオルガノポリシロキサンは、線状、分岐状、部分分岐状、環状、樹脂状（すなわち、三次元ネットワークを有する）であり得るか、または異なる構造の組み合わせを含み得る。ポリオルガノシロキサンは、平均式： $R^4_a SiO(4-a)/2$ を有してもよく、
 式中、各 R^4 は、独立して、一価炭化水素基または一価ハロゲン化炭化水素基から選択され、ただし、各分子において、 R^4 のうちの少なくとも 2 つでは、末端脂肪族不飽和を含み、式中、添字 a は、 $0 < a \leq 3.2$ であるように選択される。ポリオルガノシロキサンの上記の平均式は、あるいは $(R^4_3 SiO_{1/2})^b (R^4_2 SiO_{2/2})^c (R^4_1 SiO_{3/2})^d (SiO_{4/2})^e$ と書くこともでき、式中、 R^4 は、上記で定義され、添字 b 、 c 、 d 、および e は、それぞれ独立して、 $0 \sim 1$ であり、ただし、量 $(b + c + d + e) = 1$ である。当業者は、このような M、D、T、および Q 単位ならびにそれらのモル画分が、上記の平均式の添字 a にどのように影響を及ぼすかを理解している。T 単位（添字 d によって示される）、Q 単位（添字 e によって示される）、またはその両方は、典型的には、ポリオルガノシロキサン樹脂中に存在するが、その一方で、添字 c によって示される D 単位は、典型的には、ポリオルガノシロキサンポリマー中に存在する（ポリオルガノシロキサン樹脂中にも存在し得る）。

10

20

【 0 0 1 2 】

各 R^4 は、独立して選択され、上記で紹介されたように、線状、分岐状、環状、またはこれらの組み合わせであり得る。環状炭化水素基は、アリール基、ならびに飽和または非共役環状基を包含する。アリール基は、単環式でも多環式でもよい。線状および分岐炭化水素基は、独立して、飽和または不飽和であり得る。線状および環状炭化水素基との組み合わせの一例は、アラルキル基である。

【 0 0 1 3 】

ハロゲン化炭化水素基は、塩素、フッ素、臭素、またはヨウ素などのハロゲン原子で置き換えられた（すなわち、置換された）1 つ以上の水素原子を有する炭化水素基である。

30

【 0 0 1 4 】

好適な一価炭化水素基は、メチル、エチル、プロピル（例えば、イソプロピル、および/または n - プロピル）、ブチル（例えば、イソブチル、 n - ブチル、 $tert$ - ブチル、および/または sec - ブチル）、ペンチル（例えば、イソペンチル、ネオペンチル、および/または $tert$ - ペンチル）、シクロヘキシル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、およびデシル、および炭素数 6 以上の分岐アルキル基などのアルキル基、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘプテニル、ヘキセニル、およびシクロヘキセニルなどのアルケニル基、フェニル、トリル、キシリル、およびナフチルなどのアリール基、ベンジルおよびフェネチルなどのアラルキル基によって例示される。好適な一価ハロゲン化炭化水素基は、3 - クロロプロピル、2 - ブロモエチル、フルオロメチル、2 - フルオロプロピル、および 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、4, 4, 4 - トリフルオロブチル、4, 4, 4, 3, 3 - ペンタフルオロブチル、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ヘプタフルオロペンチル、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ノナフルオロヘキシル、および 8, 8, 8, 7, 7 - ペンタフルオロオクチル、2, 2 - ジフルオロシクロプロピル、2, 3 - ジフルオロシクロブチル、3, 4 - ジフルオロシクロヘキシル、および 3, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルシクロヘプチル、クロロメチル、2 - ジクロロシクロプロピル、および 2, 3 - ジクロロシクロペンチルなどのハロゲン化アルキル基によって例示される。 R^4 用のハロゲン化アリール基は、1 つ以上の水素原子が F または Cl などのハロゲン原子で置き換えられている上記のアリール基

40

50

によって例示されるが、これに限定されない。例えば、クロロベンジルおよびフルオロベンジルは、好適なハロゲン化アリール基である。あるいは、各 R⁴ は、一価炭化水素基である。

【0015】

A) ポリオルガノシロキサンの各分子では、R⁴ のうちの少なくとも2つは、末端脂肪族不飽和を含む。末端脂肪族不飽和を含む各 R⁴ は、アルケニル基およびアルキニル基から独立して選択され得る。「アルケニル」とは、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する分岐または非分岐の一価炭化水素基を意味する。アルケニルは、ビニル、アリル、およびヘキセニルによって例示されるが、これらに限定されない。アルケニル基は、2~30個の炭素原子、あるいは2~24個の炭素原子、あるいは2~20個の炭素原子、あるいは2~12個の炭素原子、あるいは2~10個の炭素原子、あるいは2~6個の炭素原子を有し得る。「アルキニル」とは、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有する分岐または非分岐の一価炭化水素基を意味する。アルキニルは、エチニル、プロピニル、およびブチニルにより例示されるが、これらに限定されない。アルキニル基は、2~30個の炭素原子、あるいは2~24個の炭素原子、あるいは2~20個の炭素原子、あるいは2~12個の炭素原子、あるいは2~10個の炭素原子、あるいは2~6個の炭素原子を有し得る。あるいは、A) ポリオルガノシロキサンは、1分子当たり少なくとも2個のケイ素結合アルケニル基を含み、ケイ素結合アルキニル基を含まなくてもよい。

10

【0016】

あるいは、A) ポリオルガノシロキサンは、実質的に線状であるか、あるいは線状である。これらの実施形態では、実質的に線状のポリオルガノシロキサンは、平均式： $R^4_a SiO(4-a)/2$ を有してもよく、式中、各 R⁴ は、上記で定義され、添字 a は、1.9 a² となるように選択される。

20

【0017】

これらの実施形態では、室温で、実質的に線状のポリオルガノシロキサンは、流動性液体であっても、未硬化ゴムの形態を有していてもよい。実質的に線状のポリオルガノシロキサンは、25 で、10 mPa·s ~ 30,000,000 mPa·s、あるいは10 mPa·s ~ 10,000 mPa·s、あるいは100 mPa·s ~ 1,000,000 mPa·s、あるいは100 mPa·s ~ 100,000 mPaの粘度を有し得る。粘度は、室温で、Brookfield LV-DV-E粘度計を介して測定され得る。

30

【0018】

あるいは、A) ポリオルガノシロキサンが実質的に線状または線状である場合、ポリオルガノシロキサンは、平均式：

$(R^4)_3 SiO_{1/2})_m (R^4)_2 SiO_{2/2})_n (R^4)_2 SiO_{2/2})_o$ を有してもよく、式中、各 R⁴ は、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基または脂肪族不飽和を含まない一価ハロゲン化炭化水素基であり、各 R⁴ は、末端脂肪族不飽和を有する一価炭化水素基または末端脂肪族不飽和を有する一価ハロゲン化炭化水素基であり、R⁴ については上記で定義され、添字 m = 2、添字 n = 0、添字 o = 2 である。あるいは、m は2~10、あるいは2~8、あるいは2~6である。あるいは、添字 n は0~1,000、あるいは1~500、あるいは1~200である。あるいは、添字 o は2~500、あるいは2~200、あるいは2~100である。

40

【0019】

A) ポリオルガノシロキサンが、実質的に線状、あるいは線状である場合、少なくとも2個の末端脂肪族不飽和基は、ペンダント位置、末端位置、またはペンダントおよび末端位置の両方でケイ素原子に結合し得る。ペンダントケイ素結合脂肪族不飽和基を有するポリオルガノシロキサンの具体的な例として、出発材料 A) は、平均式：

$(CH_3)_3 SiO[(CH_3)_2 SiO]_n [(CH_3)ViSiO]_o Si(CH_3)_3$ を有してもよく、式中、添字 n および o は、上記で定義され、Vi は、ビニル基を示す。この平均式に関して、任意のメチル基は、異なる一価炭化水素基(アルキルまたはアリールなど)で置き換えられてもよく、任意のビニル基は、異なる末端脂肪族不飽和一価

50

炭化水素基（アリルまたはヘキセニルなど）で置き換えられてもよい。あるいは、A）末端ケイ素結合脂肪族不飽和基を有するポリオルガノシロキサンの具体的な例として、出発材料A）は、平均式： $V i (C H 3) 2 S i O [(C H 3) 2 S i O] n S i (C H 3) 2 V i$ を有してもよく、式中、添字nおよびViは、上記で定義されている。ケイ素結合ビニル基で終端されたジメチルポリシロキサンは、単独で、または直前に上記で開示されたジメチル、メチルビニルポリシロキサンと組み合わせて使用され得る。この平均式に関して、任意のメチル基は、異なる一価炭化水素基で置き換えられてもよく、任意のビニル基は、任意の末端脂肪族不飽和一価炭化水素基で置き換えられてもよい。少なくとも2個のケイ素結合脂肪族不飽和基は、ペンダントおよび末端の両方であり得るため、（A）ポリオルガノシロキサンは、あるいは、平均式：

$V i (C H 3) 2 S i O [(C H 3) 2 S i O] n [(C H 3) V i S i O] o S i V i (C H 3) 2$ を有してもよく、式中、添字nおよびoおよびViは、上記で定義されている。

【0020】

実質的に線状のポリオルガノシロキサンは、両方の分子末端がジメチルビニルシロキシ基で末端処理されたジメチルポリシロキサン、両方の分子末端がジメチルビニルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルポリシロキサン、両方の分子末端がジメチルビニルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサンおよびジメチルシロキサンのコポリマー、両方の分子末端がジメチルビニルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサンおよびメチルフェニルシロキサンのコポリマー、両方の分子末端がジメチルビニルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサンおよびジフェニルシロキサンのコポリマー、両方の分子末端がジメチルビニルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、およびジメチルシロキサンのコポリマー、両方の分子末端がトリメチルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサンおよびメチルフェニルシロキサンのコポリマー、両方の分子末端がトリメチルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサンおよびジフェニルシロキサンのコポリマー、ならびに両方の分子末端がトリメチルシロキシ基で末端処理されたメチルフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、およびジメチルシロキサンのコポリマーによって例示され得る。

【0021】

あるいは、A）ポリオルガノシロキサンは、樹脂状ポリオルガノシロキサンであり得る。これらの実施形態では、樹脂状ポリオルガノシロキサンは、平均式： $R 4 a ' S i O (4 - a ')$ を有してもよく、式中、各R⁴は、上記で定義され、添字a'は、0.5 a' 1.7となるように選択される。

【0022】

樹脂状ポリオルガノシロキサンは、分岐状または三次元ネットワーク分子構造を有する。25では、樹脂状ポリオルガノシロキサンは、液体であっても、固体形態であってもよい。あるいは、樹脂状ポリオルガノシロキサンは、T単位のみを含むポリオルガノシロキサン、他のシロキシ単位（例えば、M、D、および/またはQシロキシ単位）と組み合わせてT単位を含むポリオルガノシロキサン、または他のシロキシ単位（すなわち、M、D、および/またはTシロキシ単位）と組み合わせてQ単位を含むポリオルガノシロキサンによって例示され得る。典型的には、樹脂状ポリオルガノシロキサンは、Tおよび/またはQ単位を含む。樹脂状ポリオルガノシロキサンの具体例としては、ビニル末端シルセスキオキサンおよびビニル末端MDQ樹脂が挙げられる。

【0023】

あるいは、出発材料A）は、（A-I）分岐シロキサン、（A-II）シルセスキオキサン、または（A-I）と（A-II）の両方を含み得る。出発材料（A-I）および（A-II）は、組成物が剥離コーティング用途に使用される場合に特に有用であり得る。出発材料A）は、（A-I）分岐シロキサンと、（A-II）シルセスキオキサンとの組み合わせであり得る。組み合わせは、物理的ブレンドまたは混合物であり得る。分岐シロキサンおよびシルセスキオキサンは、剥離コーティング組成物の重量に基づいて、（A-

10

20

30

40

50

I) 分岐シロキサンの量および(A - II)シルセスキオキサンの量を組み合わせて合計100重量部となるような互いに対する量で存在する。分岐シロキサンは50~100重量部の量で存在してもよく、シルセスキオキサンは0~50重量部の量で存在してもよい。あるいは、分岐シロキサンは50~90重量部の量で存在してもよく、シルセスキオキサンは10~50重量部の量で存在してもよい。あるいは、分岐シロキサンは50~80重量部の量で存在してもよく、シルセスキオキサンは20~50重量部の量で存在してもよい。あるいは、分岐シロキサンは50~76重量部の量で存在してもよく、シルセスキオキサンは24~50重量部の量で存在してもよい。あるいは、分岐シロキサンは50~70重量部の量で存在してもよく、シルセスキオキサンは30~50重量部の量で存在してもよい。理論に拘束されることを望むものではないが、シルセスキオキサン(A - II)の量が、(A - I)分岐シロキサンと(A - II)シルセスキオキサンとの合計量の100重量部あたり、50重量部を超える場合、組成物から形成された剥離コーティングは、シルセスキオキサンが移行し、剥離コーティングと接触している感圧接着剤などの被着体を汚染し得る、移行の欠点を受ける場合がある。

10

【0024】

出発材料(A - I)分岐シロキサンは、単位式(A - I) : $(R^1)_3SiO_{1/2})_p (R^2R^1)_2SiO_{1/2})_q (R^1)_2SiO_2)_r (SiO_4)_s$ を有し、式中、各 R^1 は、独立して、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基または脂肪族不飽和を含まない一価ハロゲン化炭化水素基であり、各 R^2 は、脂肪族不飽和一価炭化水素基であり、添字 $p \geq 0$ 、添字 $q > 0$ 、 $1 \leq r \leq 995$ 、添字 s は >0 である。

20

【0025】

R^1 の一価炭化水素基は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数6~10のハロゲン化アリール基、炭素数7~12のアラルキル基、または炭素数7~12のハロゲン化アラルキル基によって例示される。 R^1 に適したアルキル基は、メチル、エチル、プロピル(例えば、イソ-プロピルおよび/またはn-プロピル)、ブチル(例えば、イソブチル、n-ブチル、tert-ブチル、および/またはsec-ブチル)、ペンチル(例えば、イソペンチル、ネオペンチル、および/またはtert-ペンチル)、ヘキシル、ならびに6個の炭素原子の分岐飽和炭化水素基によって例示されるが、これらに限定されない。 R^1 に適したアリール基は、フェニル、トリル、キシリル、およびナフチルによって例示されるが、これに限定されない。 R^1 に適したアラルキル基は、ベンジルおよびジメチルフェニルによって例示される。 R^1 に適したハロゲン化アルキル基は、1つ以上の水素原子がFまたはClなどのハロゲン原子で置き換えられている上記のアルキル基によって例示されるが、これに限定されない。例えば、フルオロメチル、2-フルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、4,4,4-トリフルオロブチル、4,4,4,3,3-ペンタフルオロブチル、5,5,5,4,4,3,3-ヘプタフルオロペンチル、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル、および8,8,8,7,7-ペンタフルオロオクチル、2,2-ジフルオロシクロプロピル、2,3-ジフルオロシクロブチル、3,4-ジフルオロシクロヘキシル、および3,4-ジフルオロ-5-メチルシクロヘブチル、クロロメチル、クロロプロピル、2-ジクロロシクロプロピル、および2,3-ジクロロシクロペンチルは、適切なハロゲン化アルキル基の例である。 R^1 に適したハロゲン化アリール基は、1つ以上の水素原子がFまたはClなどのハロゲン原子で置き換えられている上記のアリール基によって例示されるが、これに限定されない。例えば、クロロベンジルおよびフルオロベンジルは適切なハロゲン化アリール基である。あるいは、各 R^1 は、独立して、脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基である。あるいは、各 R^1 はアルキル基である。あるいは、各 R^1 は、独立して、メチル、エチル、またはプロピルである。 R^1 の各例は、同一であるか、または異なってもよい。あるいは、各 R^1 はメチル基である。

30

40

【0026】

R^2 の脂肪族不飽和一価の炭化水素基は、ヒドロシリル化反応を受けることができる。 R

50

2 に適した脂肪族不飽和炭化水素基は、上記で定義されたようなアルケニル基によって例示され、ビニル、アリル、ブテニル、およびヘキセニルによって例示され、ならびに上記で定義されたようなアルキニル基、エチニルおよびプロピニルによって例示される。あるいは、各 R² は、ビニルまたはヘキセニルであり得る。あるいは、各 R² はビニル基である。上記 (A - I) の単位式中の添字は、(A - I) の分岐シロキサンのアルケニルまたはアルキニル含有量が、分岐シロキサン (A - I) の重量に基づいて、0.1% ~ 1%、あるいは 0.2% ~ 0.5% であり得るのに十分な値を有し得る。

【0027】

(A - I) の単位式では、添字 p = 0 である。添字 q > 0 である。あるいは、添字 q = 3 である。添字 r は、15 ~ 995 である。添字 s は、> 0 である。あるいは、添字 s = 1 である。あるいは、添字 p について、2 ≤ p ≤ 10、あるいは 2 ≤ p ≤ 10、あるいは 15 ≤ p ≤ 10、あるいは 1 ≤ p ≤ 10、あるいは 5 ≤ p ≤ 10 である。あるいは、添字 q について、2 ≤ q > 0、あるいは 2 ≤ q ≤ 4、あるいは 2 ≤ q > 0、あるいは 15 ≤ q > 1、あるいは 1 ≤ q ≤ 2、あるいは 15 ≤ q ≤ 4 である。あるいは、添字 r について、800 ≤ r ≤ 15、あるいは 400 ≤ r ≤ 15 である。あるいは、添字 s について、1 ≤ s > 0、あるいは 1 ≤ s ≤ 1、あるいは 5 ≤ s > 0、あるいは s = 1 である。あるいは、添字 s は、1 または 2 である。あるいは、添字 s = 1 の場合、添字 p は、0 であってもよく、添字 q は、4 であってもよい。

10

【0028】

分岐シロキサンは、式 (R¹₂SiO₂/2)_t の少なくとも 2 つのポリオルガノシロキサン鎖を含有してもよく、式中、各添字 t は、独立して、2 ~ 100 である。あるいは、分岐シロキサンは、式 (R¹₂SiO₂/2)_u の 4 つのポリオルガノシロキサン鎖に結合した、式 (SiO₄/2) の少なくとも 1 つの単位を含んでもよく、各添字 u は、独立して、1 ~ 100 である。出発材料 (A - I) に適した分岐シロキサンは、米国特許第 6,806,339 号および米国特許公開第 2007/0289495 号に開示されているものによって例示される。

20

【0029】

シルセスキオキサンは、単位式 (A - II) : (R¹₃SiO₁/2)_i(R²R¹₂SiO₁/2)_f(R¹₂SiO₂/2)_g(R¹SiO₃/2)_h を有し、式中、R¹ および R² は、上記の通りであり、添字 i = 0、添字 f > 0、添字 g は 15 ~ 995 であり、添字 h > 0 である。添字 i は、0 ~ 10 であり得る。あるいは、添字 i について、1 ≤ i ≤ 10、あるいは 1 ≤ i ≤ 10、あるいは 7 ≤ i ≤ 10、あるいは 5 ≤ i ≤ 10、あるいは 3 ≤ i ≤ 10 である。

30

【0030】

あるいは、添字 f = 1 である。あるいは、添字 f = 3 である。あるいは、添字 f について、1 ≤ f > 0、あるいは 1 ≤ f ≤ 3、あるいは 1 ≤ f > 0、あるいは 7 ≤ f > 1、あるいは 5 ≤ f ≤ 2、あるいは 7 ≤ f ≤ 3 である。あるいは、添字 g について、800 ≤ g ≤ 15、あるいは 400 ≤ g ≤ 15 である。あるいは、添字 h = 1 である。あるいは、添字 h は 1 ~ 10 である。あるいは、添字 h について、1 ≤ h > 0、あるいは 5 ≤ h > 0、あるいは h = 1 である。あるいは、添字 h は 1 ~ 10 であり、あるいは添字 h は 1 または 2 である。あるいは、添字 h = 1 の場合、その時は添字 f は、3 であってもよく、添字 i は、0 であってもよい。添字 f の値は、シルセスキオキサンの重量に基づいて、0.1% ~ 1%、あるいは 0.2% ~ 0.6% のアルケニル含有量を有する単位式 (A - II) のシルセスキオキサンを提供するのに十分であり得る。出発材料 A) に適したシルセスキオキサンは、米国特許第 4,374,967 号に開示されているものによって例示される。

40

【0031】

出発材料 A) は、構造、分子量、ケイ素原子に結合した一価基、および脂肪族不飽和基の含有量などの、少なくとも 1 つの特性が異なる 2 種以上の異なるポリオルガノシロキサンの組み合わせを含み得る。硬化性組成物は、組成物中のすべての出発材料の組み合わせた

50

重量に基づいて、60%～98%、あるいは60%～95%の出発材料A)を含有し得る。

【0032】

硬化性組成物は、B)1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンをさらに含む。ケイ素結合水素原子は、B)ポリオルガノヒドロジェンシロキサンの末端、ペンダント、または末端とペンダントの両方の位置にあってもよい。

【0033】

ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、ポリオルガノヒドロジェンシロキサンが、少なくとも2個のケイ素結合水素原子を含む限り、M、D、Tおよび/またはQシロキシ単位の任意の組み合わせを含み得る。これらのシロキシ単位は、様々な様式で組み合わせられて、環状、線状、分岐状、および/または樹脂状(三次元ネットワーク)構造が形成され得る。ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、M、D、T、および/またはQ単位の選択に応じて、ポリマー、オリゴマー、線状、分岐状、環状、樹脂状、またはそれらの2種以上の組み合わせであり得る。

10

【0034】

ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、上記に定めるシロキシ単位に関して、1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を含むため、ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、ケイ素結合水素原子を含む以下のシロキシ単位のいずれか、任意にケイ素結合水素原子を含まないシロキシ単位との組み合わせを含んでもよく、 $(R^5)_2HSiO_{1/2}$ 、 $(R^5)_2SiO_{1/2}$ 、 $(H)_3SiO_{1/2}$ 、 $(R^5)_2HSiO_2/2$ 、 $(H)_2SiO_2/2$ 、および/または $(H)_SiO_3/2$ 、式中、各 R^5 は、独立して、一価炭化水素基または一価ハロゲン化炭化水素基である。

20

【0035】

各 R^5 は、独立して選択された一価炭化水素基または一価ハロゲン化炭化水素基であり、上記で紹介されたように、線状、分岐状、環状、またはこれらの組み合わせであり得る。環状炭化水素基は、アリール基、ならびに飽和または非共役環状基を包含する。アリール基は、単環式でも多環式でもよい。線状および分岐炭化水素基は、独立して、飽和または不飽和であり得る。線状および環状炭化水素基との組み合わせの一例は、アラルキル基である。好適な一価炭化水素基は、アルキル、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、およびアラルキル基によって例示されてもよく、 R^4 については、上記の通りである。好適な一価ハロゲン化炭化水素基も、 R^4 については、上記の通りである。あるいは、各 R^5 は、独立して選択された一価炭化水素基であり得る。

30

【0036】

あるいは、ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、平均式：

$(R^6)_3SiO_{1/2}hh(R^5)_2SiO_2/2ii(R^5)_2HSiO_2/2jj$ を有してもよく、式中、各 R^6 は、独立して、水素または R^5 であり、各 R^5 は、上記の通りであり、添字 $hh=2$ 、添字 $ii=0$ 、添字 $jj=2$ である。あるいは、添字 $hh=2\sim 10$ 、あるいは $2\sim 8$ 、あるいは $2\sim 6$ である。あるいは、添字 $ii=0\sim 1$ 、 000 、あるいは $1\sim 500$ 、あるいは $1\sim 200$ である。あるいは、添字 $jj=2\sim 500$ 、あるいは $2\sim 200$ 、あるいは $2\sim 100$ である。あるいは、各 R^6 は、 R^5 である。

40

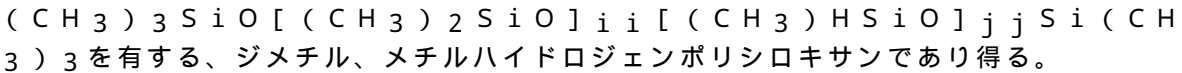
【0037】

あるいは、ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、 $(R^6)_3SiO_{1/2}hh(R^5)_2SiO_2/2ii(R^5)_2HSiO_2/2jj(R^5)_2SiO_3/2kk$ 、 $(R^6)_3SiO_{1/2}hh(R^5)_2SiO_2/2ii(R^5)_2HSiO_2/2jj(SiO_4/2)mm$ 、 $(R^6)_3SiO_{1/2}hh(R^5)_2SiO_2/2ii(R^5)_2HSiO_2/2jj(SiO_4/2)mm(R^5)_2SiO_3/2kk$ 、およびこれらの2つ以上の組み合わせ、から選択される平均式を有してもよく、式中、各 R^6 、 R^5 、および添字 hh 、 ii 、および jj は、上記で定義され、添字 $kk=0$ 、添字 $mm=0$ である。上記の平均式の各々では、下付き文字の合計は1である。

50

【0038】

あるいは、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、線状であり、ペンダントケイ素結合水素原子を含む。このポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、平均式：

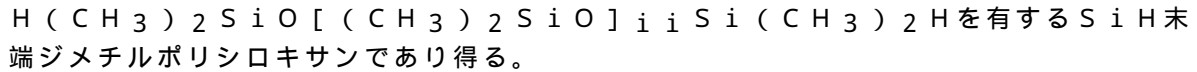


を有する、ジメチル、メチルハイドロジェンポリシロキサンであり得る。

式中、添字 ii および jj は、上記で定義されている。

【0039】

あるいは、B) ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、線状であり、末端ケイ素結合水素原子を含む。このポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、平均式：



を有する SiH 末端ジメチルポリシロキサンであり得る。

式中、添字 ii は、上記で定義されている。 SiH 末端ジメチルポリシロキサンは、単独で、または直前に上記で開示されたジメチル、メチルハイドロジェンポリシロキサンと組み合わせて使用され得る。混合物が使用される場合、混合物中の各オルガノハイドロジェンシロキサンの相対量は異なり得る。

【0040】

あるいは、なお、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、ペンダントおよび末端ケイ素結合水素原子の両方を含み得る。特定の実施形態では、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、式 $(R^6_2SiO)_nn(R^5HSiO)_oo$ によって、一般に表される、アルキルハイドロジェンシクロシロキサンまたはアルキルハイドロジェンジアルキルシクロシロキサンコポリマーを含んでもよく、式中、 R^6 および R^5 は、上記で定義され、添字 nn は 0 ~ 7 の整数であり、添字 oo は 3 ~ 10 の整数である。このタイプの好適なオルガノ水素シロキサンの具体的な例には、 $(OSiMeH)_4$ 、 $(OSiMeH)_3(OSiMeC_6H_{13})$ 、 $(OSiMeH)_2(OSiMeC_6H_{13})_2$ 、および $(OSiMeH)(OSiMeC_6H_{13})_3$ が含まれ、式中、 Me はメチル ($-CH_3$) を表す。

【0041】

好適なポリオルガノハイドロジェンシロキサンの他の例は、1分子中に少なくとも2個の SiH 含有シクロシロキサン環を有するものである。このようなオルガノハイドロジェンシロキサンは、各シロキサン環上に少なくとも1個のケイ素結合水素 (SiH) 原子を有する少なくとも2個のシクロシロキサン環を有する任意のオルガノポリシロキサンであり得る。シクロシロキサン環は、少なくとも3個のシロキシ単位 (すなわち、シロキサン環を形成するために必要な最小値) を含有し、環状構造を形成する M 、 D 、 T 、および/または Q シロキシ単位の任意の組み合わせであってもよく、ただし、各シロキサン環上の環状シロキシ単位のうちの少なくとも1個は、 M シロキシ単位、 D シロキシ単位、および/または T シロキシ単位であり得る1個の SiH 単位を含有する。これらのシロキシ単位は、他の置換基がメチルである場合、それぞれ MH 、 DH 、および TH シロキシ単位として表され得る。

【0042】

あるいは、出発材料 B) は、1分子当たり平均で少なくとも3個のケイ素結合水素原子を有する架橋剤であってもよく、硬化性組成物は、剥離コーティング組成物であってもよい。架橋剤は、 $>1:1 \sim 5:1$ 、あるいは $1.2:1 \sim 2:1$ の、ケイ素結合水素原子対脂肪族不飽和基のモル比 ($SiH:V_i$ 比) を提供するのに十分な量で剥離コーティング組成物中に存在し得る。架橋剤は、単位式 $(B-I): (R^5_3SiO_{1/2})_2(R^5_2SiO_{2/2})_{pp}(R^5HSiO_{2/2})_{qq}$ のポリオルガノハイドロジェンシロキサン架橋剤であってもよく、式中、 R^5 は上記の通りであり、添字 $pp = 0$ 、添字 $qq > 0$ 、量 $(pp + qq)$ は、 $8 \sim 400$ である。添字 pp および qq は、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン架橋剤が、 25 で $5 \sim 1000$ $mPa \cdot s$ 、あるいは $10 \sim 350$ $mPa \cdot s$ の粘度を有するように選択される値を有し得る。

【0043】

10

20

30

40

50

出発材料 B) のポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、

a) トリメチルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルヒドロジェンシロキサン)、

b) トリメチルシロキシ末端ポリメチルヒドロジェンシロキサン、および

c) a) と b) との組み合わせによって例示される。架橋剤は、1つのポリオルガノヒドロジェンシロキサン架橋剤、または分子量、構造、シロキサン単位、および配列から選択される1つ以上の特性が異なる2つ以上の架橋剤の組み合わせであり得る。

【0044】

あるいは、硬化性組成物中の出発材料 B) (剥離コーティング組成物であるか否かにかかわらず) は、クラスター化官能性ポリオルガノヒドロジェンシロキサンを含み得る。クラスター化官能性ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、単位式： $(R^5)_2HSiO_{1/2}$ a a $(R^5)_2HSiO_{2/2}$ b b $(R^5)_2SiO_{2/2}$ c c $(R^5)_3SiO_{3/2}$ d d $(SiO_4/2)$ e e $(R^5)_f f O_{(3-f)/2}$ Si D¹ Si R⁵ f f O_{(3-f)/2} g g を有する。

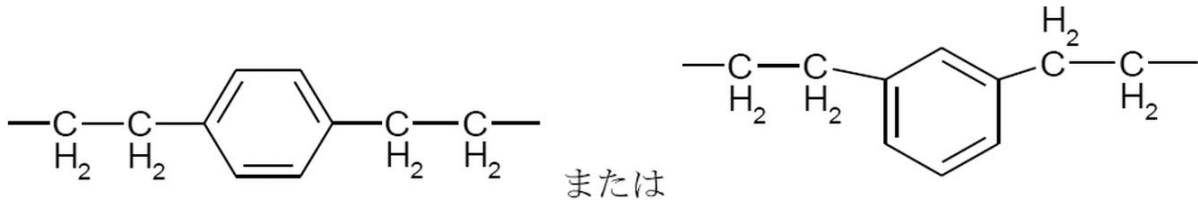
10

【0045】

この単位式では、R⁵ は上記の通りであり、各 D¹ は、独立して、炭素数 2 ~ 18 の二価炭化水素基を表す。D¹ 適した二価炭化水素基は、エチレン、プロピレン (イソプロピレンおよび n - プロピレンを含む)、およびブチレン (n - ブチレン、t - ブチレン、およびイソブチレンを含む)、およびペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンなどのアルキレン基、ならびにそれらの分岐状および線状異性体、例えばオルトフェニレンなどのフェニレンなどのアリーレン基、ならびに

20

【化2】



30

などのアルカアルキレン基によって例示される。

あるいは、各二価炭化水素基は、エチレン、プロピレン、ブチレン、またはヘキシレンであり得る。あるいは、各二価炭化水素基は、エチレンまたはプロピレンであり得る。

【0046】

上記の単位式では、添字 a a 0、添字 b b 0、量 (a a + b b) 4、添字 c c 0、添字 d d 0、添字 e e 0、添字 f f は、0、1、または2、添字 g g 2 である。あるいは、量 (a a + b b) は 6 であり得る。あるいは、量 (a a + b b) は 8 であり得る。「クラスター化官能性ポリオルガノヒドロジェンシロキサン」という用語によって、この化合物が、線状または分岐シロキサン骨格構造を有し、クラスター化官能性ポリオルガノヒドロジェンシロキサンの末端および/またはペンダント位置に、空間的に互いに近いケイ素結合水素原子が存在すること意味する。クラスター化官能性ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、1分子当たり少なくとも4個の総ケイ素結合水素原子を有してもよく、それらの少なくとも2個は互いに近接している、すなわち「クラスター化」している。

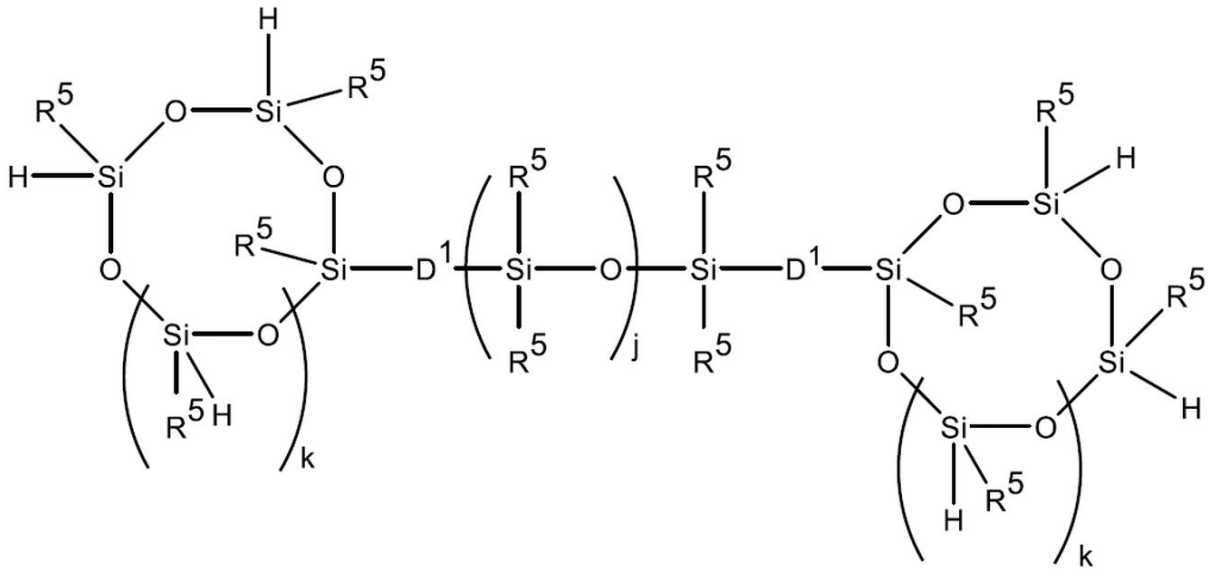
40

【0047】

あるいは、クラスター化官能性ポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、式：

50

【化3】

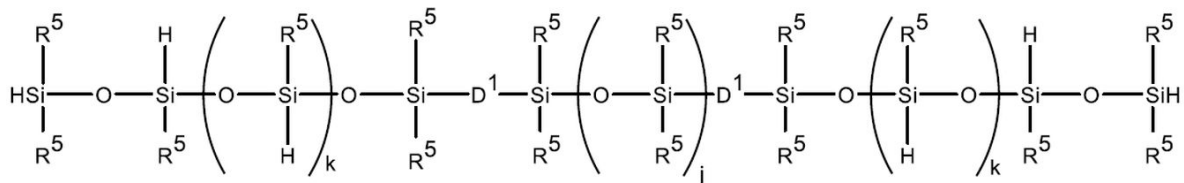


10

を有してもよく、式中、 R^5 および D^1 は、上記の通りである。添字 j は $0 \sim 2$ 、 000 、 000 であり、各添字 k は、独立して、 $1 \sim 12$ である（すなわち、各環は、 $4 \sim 15$ 個のケイ素原子を有するように）。あるいは、添字 j は $5 \sim 500$ 、 000 、あるいは $5 \sim 100$ 、 000 、あるいは $5 \sim 50$ 、 000 、あるいは $10 \sim 50$ 、 000 、あるいは $10 \sim 10$ 、 000 、あるいは $10 \sim 5$ 、 000 、あるいは $20 \sim 2$ 、 000 である。あるいは、添字 k は $1 \sim 8$ 、あるいは $1 \sim 6$ 、あるいは $1 \sim 4$ 、あるいは $1 \sim 2$ であり、あるいは $k = 1$ である。あるいは、B)クラスター化官能性ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、式：

20

【化4】



30

を有してもよく、式中、 R^5 、 D^1 、ならびに添字 j および k は、上記の通りである。

【0048】

本明細書で使用されるクラスター化官能性ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、
a) 1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合脂肪族不飽和基を有するポリオルガノシロキサンと、

b) 1分子当たり平均で $4 \sim 15$ 個のケイ素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、出発材料b)が、ケイ素結合水素原子を有する、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、を含む、出発材料のヒドロシリル化反応生成物であってもよく、ただし、出発材料a)中の脂肪族不飽和基対出発材料b)中のケイ素結合水素原子のモル比は、1対3～1対20である。クラスター化官能性ポリオルガノハイドロジェンシロキサンおよびそれらの調製方法は、米国特許出願公開第2016/0009865号、米国特許第7,378,482号、米国特許第7,429,636号、米国特許第7,432,338号、米国特許第7,449,536号、および米国特許第7,906,605号に開示されている。

40

【0049】

出発材料B)は、構造、分子量、ケイ素原子に結合した一価基、 SiH 含有量などの、少なくとも1つの特性が異なる2つ以上の異なるポリオルガノハイドロジェンシロキサンの組み合わせを含み得る。

50

【 0 0 5 0 】

硬化性組成物は、硬化性組成物の所望の特性または最終用途に応じて、様々な量または比率で出発材料 A) および B) を含む得る。様々な実施形態において、硬化性組成物は、0.3対5、あるいは0.6対3の出発材料 B) 中のケイ素結合水素原子対出発材料 A) 中の脂肪族不飽和基のモル比を提供する量で、出発材料 A) および B) を含む。剥離コーティング組成物に添加される出発材料 B) の量は、出発材料 A) の100重量部あたり、0.5～20重量部であり得る。

【 0 0 5 1 】

硬化性組成物は、出発材料 C) ヒドロシリル化反応触媒をさらに含む。ヒドロシリル化反応触媒は限定されないが、ヒドロシリル化反応を触媒するための任意の既知のヒドロシリル化反応触媒であり得る。単一のヒドロシリル化反応触媒が使用され得るか、または2種以上の異なるヒドロシリル化反応触媒の組み合わせが使用され得る。

10

【 0 0 5 2 】

C) ヒドロシリル化反応触媒は、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、およびイリジウムから選択される金属、あるいは白金を含む得る。あるいは、C) ヒドロシリル化反応触媒は、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、または二塩化白金などの白金化合物によって例示される金属の化合物であり得る。あるいは、C) ヒドロシリル化反応触媒は、塩化白金酸と一価アルコールとの反応生成物、白金ビス(エチルアセトアセテート)、白金ビス(アセチルアセトネート)、塩化白金などの化合物の反応生成物であり得る。あるいは、C) ヒドロシリル化反応触媒は、化合物とオレフィンまたはオルガノポリシロキサンとの錯体を含む得る。白金と低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体には、白金との1,3-ジエチニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体が含まれる。例示的なヒドロシリル化触媒は、米国特許第3,159,601号、同3,220,972号、同3,296,291号、同3,419,593号、同3,516,946号、同3,814,730号、同3,989,668号、同4,784,879号、同5,036,117号、および同5,175,325号、欧州特許EP 0 347 895 Bに記載されている。あるいは、C) ヒドロシリル化反応触媒は、樹脂マトリックス内でマイクロカプセル化されたまたはコアシェル型構造の白金化合物などの上記の化合物または錯体であり得る。マイクロカプセル化ヒドロシリル化触媒およびそれらの調製方法もまた、米国特許第4,766,176号および第5,017,654号に例示されているように、当技術分野で知られており、それらの全体が参照により本明細書に組み込まれる。

20

30

【 0 0 5 3 】

(C) ヒドロシリル化反応触媒は、触媒量、すなわち、所望の条件でその硬化を促進するのに十分な量または数量で硬化性組成物中に存在する。(C) ヒドロシリル化反応触媒の触媒量は、0.01 ppm超であってもよく、1,000 ppm超であってもよい(例えば、10,000 ppm以上まで)。特定の実施形態では、(C) ヒドロシリル化反応触媒の典型的な触媒量は、5,000 ppm未満、あるいは2,000 ppm未満、あるいは1,000 ppm未満(しかし、いずれの場合も0 ppm超)である。特定の実施形態では、C) ヒドロシリル化反応触媒の触媒量は、硬化性組成物中のすべての出発材料の組み合わせた重量に基づいて、0.01～1,000 ppm、あるいは0.01 ppm～100 ppm、あるいは20 ppm～200 ppm、あるいは0.01～50 ppmの白金族金属の範囲であり得る。

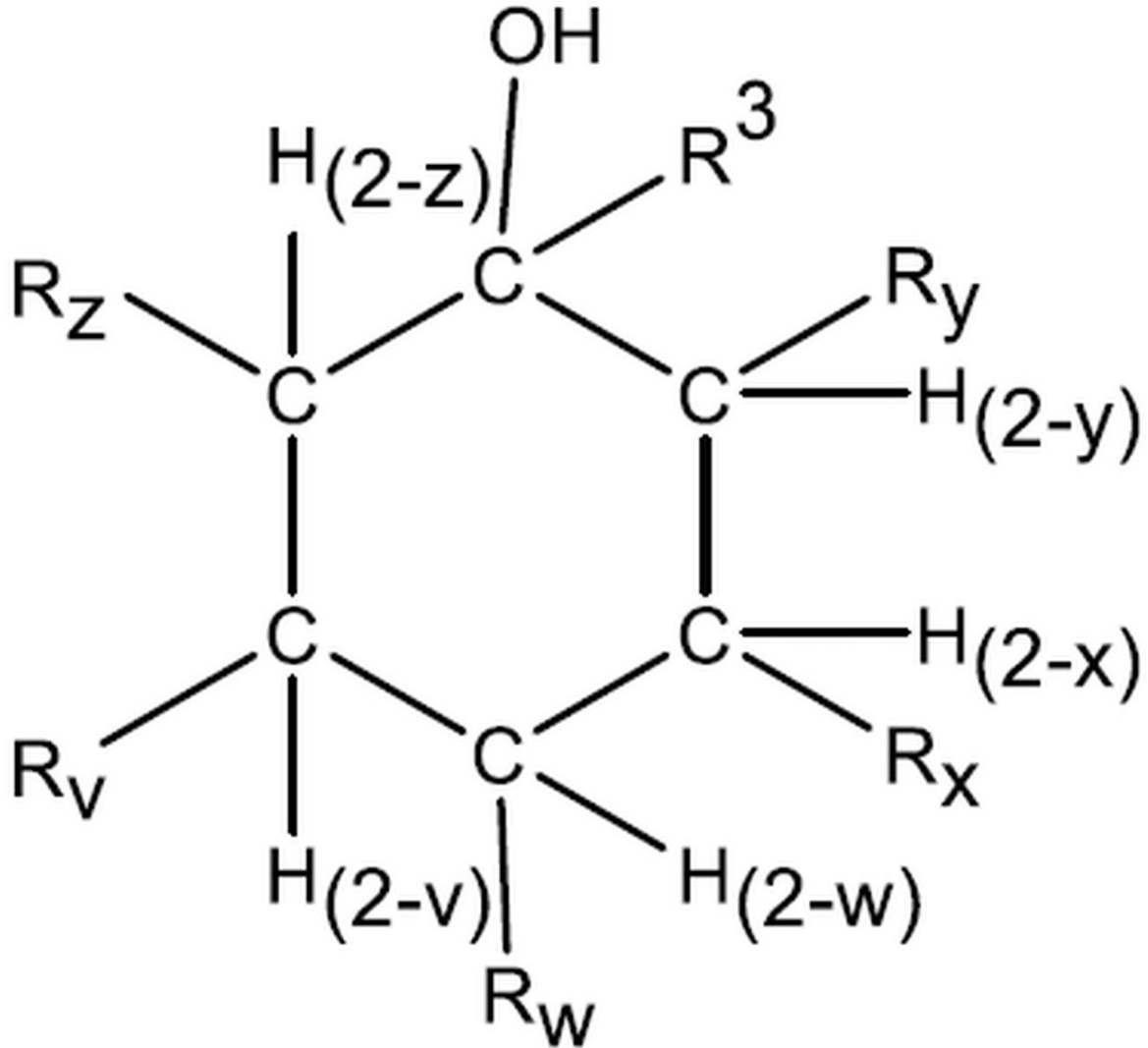
40

【 0 0 5 4 】

硬化性組成物は、出発材料 D)、2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールをさらに含む。2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールは、一般式：

50

【化5】



10

20

30

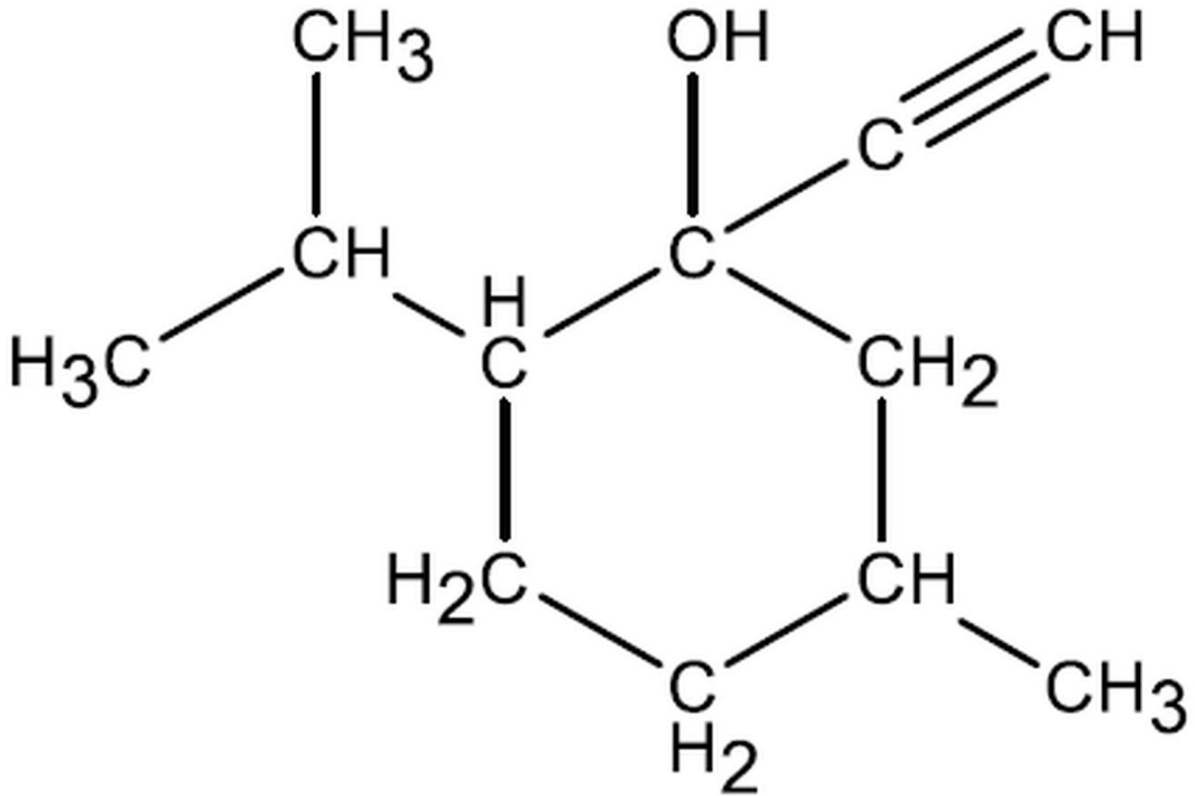
、を有してもよく、式中、 R^3 は、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキニル基であり、各 R は、独立して、少なくとも1個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、添字 v は0~2であり、添字 w は0~2であり、添字 x は0~2であり、添字 y は0~2であり、添字 z は0~2であり、ただし、量 $(v+w+x+y+z) > 1$ 、量 $(y+z)$ は1~4である。あるいは、 $(y+z)$ は1~2である。あるいは、 $(v+w+x+y+z)$ は1~4である。あるいは、 $(v+w+x+y+z)$ は1~3である。あるいは、 $(v+w+x+y+z)$ は1~2である。あるいは、 $(v+w+x+y+z)$ は2である。あるいは、一実施形態では、 $(y+z) = 2$ および量 $(v+w+x) = 0$ である。この実施形態では、構造は、2置換および6置換の両方である。代替の実施形態では、 $(y+z) = 1$ および $(v+w+x) = 1$ である。この実施形態では、 y は1であり得るか、または z は1であり得る、構造は、2置換となる。好適な一価炭化水素基は、アルキル、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、およびアラルキル基によって例示され、 R^5 については、上記の通りである。好適なアルキニル基は、エチニル、プロピニル、およびブチニルによって例示されるが、これに限定されない。アルキニル基は、2~30個の炭素原子、あるいは2~24個の炭素原子、あるいは2~20個の炭素原子、あるいは2~12個の炭素原子、あるいは2~10個の炭素原子、あるいは2~6個の炭素原子を有し得る。あるいは、各 R は、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基であってもよく、各 R^3 は、炭素数2~6のアルキニル基であってもよい。あるいは、各 R は、メチルまたはイソプロピルであってもよく、各 R^3 は、エチニルであってもよい。あるいは、一実施形態では、上記式の2置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールは

40

50

、添字 $w = 1$ 、添字 $z = 1$ 、および添字 $v = x = y = 0$ を有し得る。この実施形態では、2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、一般式 (D - I) :

【化 6】



。を有してもよい。代替の実施形態では、2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、添字 $z = 2$ および添字 $v = w = x = y = 0$ を有し得る。この実施形態では、2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、一般式 (D - II) :

10

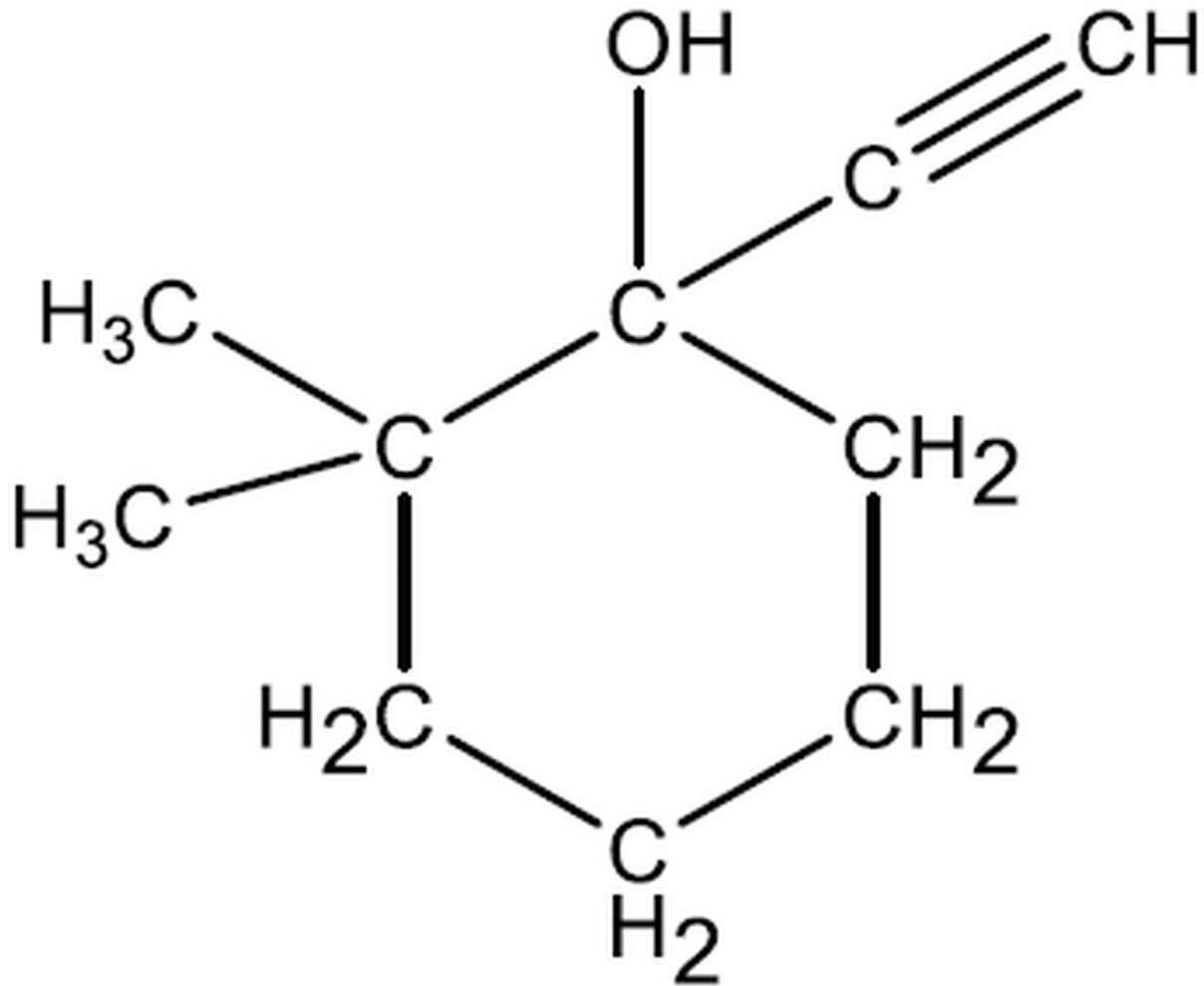
20

30

40

50

【化 7】



10

20

を有してもよい。

30

【0055】

2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、

(1)

(a) 置換シクロヘキサノン化合物、および

(b) 式 $R^3 M X_{rr}$ の試薬を含む出発材料を混合すること、を含む方法によって、調製してもよく、式中、 R^3 は、少なくとも2個の炭素原子のアルキニル基であり(上記の通りであり)、 M は、 Mg または Li から選択される金属原子であり、 X は、 Br 、 Cl 、および I から選択されるハロゲン原子であり、 M の選択に応じて、添字 rr は、0 または 1 である(例えば、 M がマグネシウム (Mg) の場合、添字 rr は 1 であり、 M がリチウム (Li) の場合、添字 rr は 0 である)。出発材料 (a) は、(-)-メントンまたは 2,2-ジメチルシクロヘキサノンなどの市販の化合物であり得る。出発材料 (b) は、エチニルマグネシウムプロミドまたはリチウムアセチリドなどの市販の化合物であり得る。

40

【0056】

2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールの調製方法は、(2) 水性 $NH_4 X$ を添加することによって、工程 (1) の生成物を急冷することであって、式中、 X はハロゲン原子を表し、ハロゲン原子は、 X について選択されたハロゲン原子と同一であっても異なってもよい、急冷すること、および/または (3) 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールを回収することであって、回収することが、ストリッピング、蒸留、シリカゲルでのフラッシュクロマトグラフィー、およびこれらの組み合わせなどの任意の従来的手段によって実行され得る、回収すること、をさらに含む得る。

50

【0057】

あるいは、2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールは、1)(a)上記の置換シクロヘキサノン化合物と、(c)リチウムアセチリドエチレンジアミン錯体などのリチウムアルキニルジアミン錯体と、を含む出発材料を混合すること、を含む方法によって調製され得る。任意に、工程1)では、溶媒が出発材料に添加され得る。この方法は、上記の通りの工程(2)および(3)をさらに含み得る。理論に拘束されることを望むものではないが、Artiom Cernijenko, Rune Risgaard, and Phil S. Baran, Department of Chemistry, The Scripps Research Institute, 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, California 92037 10
による「SUPPORTING INFORMATION, 11-Step Total Synthesis of (-)-Maoecrystal V」、およびHai T. Dao, Chao Li, Quentin Michaudel, Brad D. Maxwell, and Phil S. Baran, Journal of the American Chemical Society, May 18, 2015, DOI: 10.1021/jacs.5b05144による「Hydromethylation of Unactivated Olefins」に開示されているように、当業者は、出発材料を変更し、適切なプロセス条件を選択することによって、本明細書の実施例に記載されるような2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールを調製し得ると考えられる。

【0058】

2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールは、剥離コーティング組成物などのヒドロシリル化反応硬化性組成物の抑制剤として有用である。硬化性組成物に添加される2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールの量は、組成物の所望のバルク浴寿命、硬化性組成物が、一成分組成物であるか多成分組成物であるか、使用される出発材料D)の特定の種、ならびに出発材料B)の選択および量を含む様々な要因に依存する。しかしながら、2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールの量は、出発材料A)の100重量部あたり、0.001~1重量部の抑制剤であり得る。あるいは、抑制剤の量は、硬化性組成物中のすべての出発材料の組み合わせた重量に基づいて、あるいは0.001%~5%、あるいは0.0025%~3%、あるいは0.005%~0.6%、あるいは0.001%~1%、あるいは0.01%~0.5%、あるいは0.0025%~0.025%であり得る。 20

【0059】

硬化性組成物は、接着促進剤、担体ビヒクル、染料、顔料、酸化防止剤、熱安定剤、難燃剤、流動制御添加剤、殺生物剤、充填剤(増量および補強充填剤を含む)、界面活性剤、チキソトロップ剤、水、担体ビヒクルまたは溶媒、およびpH緩衝剤を含む1種以上の任意の成分をさらに含み得る。硬化性組成物は、任意の形態であってもよく、例えば、組成物の成分として、さらなる組成物に組み込まれてもよい。例えば、硬化性組成物は、エマルジョンの形態であってもよく、またはエマルジョンに組み込まれてもよい。エマルジョンは、水中油型エマルジョン、油中水型エマルジョン、または油中シリコン型エマルジョンであり得る。硬化性組成物自体は、このようなエマルジョンの連続相または不連続相であり得る。 40

【0060】

好適な担体ビヒクルには、線状および環状の両方のシリコン、有機油、有機溶媒、ならびにこれらの混合物が含まれる。溶媒の具体的な例は、米国特許第6,200,581号に見ることができ、これは、この目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

【0061】

典型的には、担体ビヒクルは、存在する場合、有機液体である。有機液体は、油または溶剤と見なされる液体を含む。有機液体は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、3個を超える炭素原子を有するアルコール、アルデヒド、ケトン、アミン、エステル、エーテル、グリコール、グリコールエーテル、ハロゲン化アルキル、および芳香族ハロゲン化物によっ 50

て例示されるが、これらに限定されない。炭化水素としては、イソドデカン、イソヘキサデカン、アイソパー-L (C₁₁ ~ C₁₃)、アイソパー-H (C₁₁ ~ C₁₂)、水素化ポリデセンが挙げられる。エーテルおよびエステルとしては、ネオペンタン酸イソデシル、ヘプタン酸ネオペンチルグリコール、ジステアリン酸グリコール、炭酸ジカプリリル、炭酸ジエチルヘキシル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、エチル-3エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ネオペンタン酸トリデシル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールメチルエーテル(PGME)、ネオペンタン酸オクチルドデシル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソプロピル、プロピレングリコールジカプリレート/ジカプレート、オクチルエーテル、およびパルミチン酸オクチルが挙げられる。スタンドアローン化合物として、または担体流体の構成成分として好適な追加の有機担体流体としては、脂肪、油、脂肪酸、および脂肪アルコールが挙げられる。担体ビヒクルはまた、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサデアメチルヘプタシロキサン、ヘプタメチル-3-{(トリメチルシリル)オキシ}トリシロキサン、ヘキサメチル-3,3,ビス{(トリメチルシリル)オキシ}トリシロキサンペンタメチル{(トリメチルシリル)オキシ}シクロトリシロキサン、ならびにポリジメチルシロキサン、ポリエチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、カプリリルメチコン、およびこれらの任意の混合物などの、25で1~1,000mm²/秒の範囲の粘度を有する、低粘度オルガノポリシロキサン、または揮発性メチルシロキサン、または揮発性エチルシロキサン、または揮発性メチルエチルシロキサンであり得る。

10

20

【0062】

硬化性組成物が、剥離コーティング組成物として使用される場合、剥離コーティング組成物は、出発材料A)とは異なるE)1分子あたり平均で1個以上の末端脂肪族不飽和基を有するポリジオルガノシロキサン、F)定着添加剤、G)溶媒、H)ミスト防止添加剤、I)制御放出剤、およびJ)着色剤から選択される1種以上の追加の出発材料を任意にさらに含み得る。

【0063】

出発材料E)は、1分子あたり平均1つ以上の末端脂肪族不飽和基を有するポリジオルガノシロキサンである。出発材料E)は、

単位式(EI): $(R^1_2R^2SiO_{1/2})_2(R^1_2SiO)_{ss}(R^1R^2SiO)_{tt}$ 、

単位式(E-II): $(R^1_3SiO_{1/2})_2(R^1_2SiO)_{uu}(R^1R^2SiO)_{vv}$ 、

またはそれらの組み合わせのポリジオルガノシロキサンを含み得る。

【0064】

単位式(E-I)および(E-II)では、R¹は、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基であり、R²は、上記のような脂肪族不飽和一価炭化水素基である。添字ssは、5~10,000である。添字ttは、単位式(E-I)のポリジオルガノシロキサンの重量に基づいて、0.05%~0.90%のR²含有量を提供するのに十分な値を有する。添字uuは、5~10,000である。添字vvは、単位式(E-II)のポリジオルガノシロキサンの重量に基づいて、0.05%~0.90%のR²含有量を提供するのに十分である。

30

40

【0065】

出発材料E)は、

i)ジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、

ii)ジメチルビニルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/メチルビニルシロキサン)、

50

- i i i) ジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルビニルシロキサン、
- i v) トリメチルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルビニルシロキサン) 、
- v) トリメチルシロキシ末端ポリメチルビニルシロキサン、
- v i) ジメチルビニルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルビニルシロキサン) 、
- v i i) ジメチルビニルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルフェニルシロキサン) 、
- v i i i) ジメチルビニルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / ジフェニルシロキサン) 、
- i x) フェニル、メチル、ビニル - シロキシ末端ポリジメチルシロキサン、
- x) ジメチルヘキセニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、
- x i) ジメチルヘキセニルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルヘキセニルシロキサン) 、
- x i i) ジメチルヘキセニルシロキシ末端ポリメチルヘキセニルシロキサン、
- x i i i) トリメチルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルヘキセニルシロキサン) 、
- x i v) 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
- x v) ジメチルヘキセニル - シロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルヘキセニルシロキサン) 、
- x v i) ジメチルビニルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルヘキセニルシロキサン)
- x v i i) それらの組み合わせなどのポリジオルガノシロキサンを含み得る。

10

20

【 0 0 6 6 】

剥離コーティング組成物に添加される出発材料 E) の量は、出発材料 B) のために選択されたポリオルガノハイドロジェンシロキサンの種類および量、出発材料 B) のケイ素結合水素含有量、ならびに出発材料 A) の脂肪族不飽和含有量を含む様々な要因に依存する。しかしながら、出発材料 E) は、出発材料 A) 100 重量部あたり 0 ~ 50 重量部の量で剥離コーティング組成物に添加され得る。あるいは、出発材料 E) は、5 ~ 25 重量部の量で剥離コーティング組成物に添加され得る。出発材料 E) は、1 つのポリジオルガノシロキサン、または分子量、構造、シロキサン単位、および配列から選択される 1 つ以上の特性が異なる 2 つ以上のポリジオルガノシロキサンの組み合わせであり得る。

30

【 0 0 6 7 】

出発材料 F) は定着添加剤である。適切な定着添加剤は、ビニルアルコキシシランとエポキシ官能性アルコキシシランとの反応生成物、ビニルアセトキシシランとエポキシ官能性アルコキシシランとの反応生成物、ならびに 1 分子あたり少なくとも 1 つの脂肪族不飽和炭化水素基および少なくとも 1 つの加水分解性基を有するポリオルガノシロキサンとエポキシ官能性アルコキシシランとの組み合わせ (例えば、物理的ブレンドおよび / または反応生成物) (例えば、ヒドロキシ末端ビニル官能性ポリジメチルシロキサンとグリシドキシプロピルトリメトキシシランの組み合わせ) によって例示される。好適な定着添加剤およびそれらの調製方法は、例えば、米国特許第 9, 562, 149 号、米国特許出願公開第 2003/0088042 号、同第 2004/0254274 号、および同第 2005/0038188 号、ならびに欧州特許第 0 556 023 号に開示されている。定着添加剤の正確な量は、基材の種類およびプライマーが使用されるかどうかを含む様々な要因に依存するが、剥離コーティング組成物中の定着添加剤の量は、出発材料 A) の 100 重量部あたり 0 ~ 2 重量部であり得る。あるいは、定着添加剤の量は、出発材料 A) の 100 重量部あたり、0.01 ~ 2 重量部であり得る。

40

【 0 0 6 8 】

出発材料 G) は溶媒である。好適な溶媒としては、上記の担体ビヒクルが挙げられる。あるいは、溶媒は、ポリアルキルシロキサン、アルコール、ケトン、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、グリコールエーテル、テトラヒドロフラン、ミネラルスピリット、ナフサ、

50

テトラヒドロフラン、ミネラルスピリット、ナフサ、またはこれらの組み合わせから選択され得る。適切な蒸気圧を有するポリアルキルシロキサンを溶媒として使用することができ、これらには、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ならびにDow Corning Corporation of Midland, Michigan, U.S.Aから市販されている0.5~1.5 cStのDow Corning(登録商標)200 FluidsおよびDow Corning(登録商標)OS FLUIDSなどの他の低分子量ポリアルキルシロキサンが含まれる。

【0069】

あるいは、出発材料G)は有機溶媒を含み得る。有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、もしくはn-プロパノールなどのアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、もしくはメチルイソブチルケトンなどのケトン；ベンゼン、トルエン、もしくはキシレンなどの芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン、もしくはオクタンなどの脂肪族炭化水素；プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、もしくはエチレングリコールn-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル、テトラヒドロフラン；ミネラルスピリット；ナフサ；またはそれらの組み合わせであり得る。

【0070】

溶媒の量は、選択された溶媒の種類ならびに剥離コーティング組成物のために選択された他の出発材料の量および種類を含む様々な要因に依存する。しかしながら、溶媒の量は、剥離コーティング組成物中のすべての出発材料の重量に基づいて、0%~99%、あるいは2%~50%であり得る。溶媒は、例えば、混合および送達を補助するために、剥離コーティング組成物の調製中に添加され得る。剥離コーティング組成物を調製した後、溶媒の全部または一部を任意選択で除去することができる。

【0071】

出発材料H)は、特に高速コーティング装置を用いたコーティングプロセスでのシリコンミスト形成を低減または抑制するために、剥離コーティング組成物に添加され得るミスト防止添加剤である。ミスト防止添加剤は、オルガノ水素ケイ素化合物、オキシアルキレン化合物、またはオルガノアルケニルシロキサンと、1分子当たり少なくとも3個のケイ素結合アルケニル基と、好適な触媒との反応生成物であり得る。出発材料H)に適したミスト防止添加剤は、例えば、米国特許出願第2011/0287267号、米国特許第8,722,153号、米国特許第6,586,535号、および米国特許第5,625,023号に開示されている。

【0072】

ミスト防止添加剤の量は、剥離コーティング組成物のために選択された他の出発材料の量および種類を含む様々な要因に依存する。しかしながら、ミスト防止添加剤の量は、剥離コーティング組成物中のすべての出発材料の重量に基づいて、0%~10%、あるいは0.1%~3%であり得る。

【0073】

剥離コーティング組成物は、剥離力(感圧接着剤を含むラベルなどの剥離コーティングとそれへの被着体との間の接着力)のレベルを制御する(減少させる)ための剥離調節剤を含有してもよい。必要な剥離力を有する剥離コーティング組成物は、調節剤の量を調整することによって、調節剤を含まない剥離コーティング組成物から配合することができる。適切な剥離調節剤の例には、トリメチルシロキシ末端ジメチル、フェニルメチルシロキサンが含まれる。あるいは、剥離調節剤は、ヒドロキシルまたはアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサン樹脂と、少なくとも1個のヒドロキシルまたは加水分解性基を有するジオルガノポリシロキサンとの縮合反応生成物であり得る。使用される場合、剥離調節剤は、例えば、出発材料A)の100部あたり、0~85重量部、あるいは25~85部で使用され得る。好適な剥離調節剤の例は、例えば、米国特許第8,933,177号およ

10

20

30

40

50

び米国特許出願公開第2016/0053056号に開示されている。

【0074】

本明細書に記載の剥離コーティング組成物にも添加することができる他の任意の出発材料には、例えば、反応性希釈剤、芳香剤、防腐剤、および充填剤、例えば、シリカ、石英、またはチョークが含まれる。

【0075】

剥離コーティング組成物（および本明細書に記載される他の硬化性組成物）のための出発材料を選択する場合、本明細書に記載される特定の出発材料は、2つ以上の機能を有し得るため、出発材料の種類の間で重複があり得る。特定の微粒子は、フィラーおよび顔料として、さらには難燃剤としても有用であり得る、例えばカーボンブラック。組成物に追加の出発材料を追加する場合、追加の出発材料は、出発材料A)～D)とは異なり、互いに異なる。

10

【0076】

あるいは、剥離コーティングは、充填剤を含まないか、または剥離コーティング組成物の0～30重量%などの限られた量の充填剤のみを含有し得る。充填剤は、剥離コーティングを塗布するために使用されるコーターに凝集するか、または別様に付着する可能性がある。それらは、光学透明性が要望されている場合、剥離コーティングおよびそれを用いて形成された剥離ライナーの光学特性、例えば透明性を妨害する可能性がある。充填剤は被着体の接着を損なう可能性がある。

【0077】

一実施形態では、本発明の剥離コーティング組成物は、フルオロオルガノシリコン化合物を含まなくてもよい。硬化中、フルオロ化合物は、その低い表面張力のために、コーティング組成物と基材との界面、例えば、ポリオルガノシロキサン剥離コーティング組成物/PETフィルム界面に急速に移行し、フッ素含有バリアを作ることによって、剥離コーティング（剥離コーティング組成物を硬化させることによって調製される）の基材への接着を防止すると考えられる。バリアを作ることによって、フルオロ化合物は、あらゆる成分が界面で反応するのを防止する。さらに、フルオロシリコン化合物は通常高価である。

20

【0078】

硬化性組成物は、A)、B)、C)およびD)を含む出発材料を、任意の追加の出発材料と共に、任意の添加順序で、任意にマスターバッチで、任意にせん断下で、混合することによって調製され得る。

30

【0079】

本発明はまた、硬化性組成物を用いてコーティングされた基材を調製するプロセスも提供する。本方法は、硬化性組成物を基材上に配置することを含む。本方法は、基材上の硬化性組成物を硬化させることをさらに含む。硬化は、高温、例えば、50～180、あるいは50～120、あるいは50～90で加熱することによって実行されて、コーティングされた基材を得ることができる。当業者は、硬化性組成物中の任意の出発材料、および構成の基材材料の選択を含む様々な要因に応じて、適切な温度を選択し得る。

【0080】

硬化性組成物は、任意の好適な様式で、基材上に配置または分配され得る。典型的には、硬化性組成物は、湿式コーティング技術を介して、湿式形態で塗布される。特定の実施形態では、硬化性組成物は、i) スピンコーティング、ii) ブラシコーティング、iii) ドロップコーティング、iv) スプレーコーティング、v) 浸漬コーティング、vi) ロールコーティング、vii) フローコーティング、viii) スロットコーティング、ix) グラビアコーティング、x) メイヤーバーコーティング。またはxi) i)～x)の任意の組み合わせによって塗布される。典型的には、硬化性組成物を基材上に配置することは、基材上に湿潤堆積物をもたらし、続いて硬化して、基材上の硬化性組成物から形成された硬化膜を含むコーティングされた基材を得る。

40

【0081】

基材は限定されず、任意の基材であってよい。硬化膜は、その選択に応じて、基板から分

50

離可能であっても、基板に物理的および/または化学的に結合してもよい。基材は、堆積物を硬化させるための一体型ホットプレート、または一体型もしくはスタンドアローンの炉を有し得る。基材は、任意に、連続的または非連続的な形状、サイズ、寸法、表面粗さ、および他の特性を有し得る。特定の実施形態では、基材は、高温で軟化点温度を有する。しかしながら、硬化性組成物および方法はそのように限定されない。

【0082】

特定の実施形態では、基材は、熱硬化性および/または熱可塑性であり得るプラスチックを含む。しかしながら、基材は、あるいは、ガラス、金属、紙、木材、厚紙、板紙、シリコン、もしくはポリマー材料、またはそれらの組み合わせであり得る。

【0083】

好適な基材の具体例としては、クラフト紙、ポリエチレンコートクラフト紙（PEKコート紙）、および普通紙などの紙基材、ポリアミド（PA）などの高分子基材、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PET）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリエステルなどのポリエステル、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブチレンなどのポリオレフィン、スチレン系樹脂、ポリオキシメチレン（POM）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチレンメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン、ポリケトン（PK）、ポリエーテルケトン、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリアリレート（PAR）、ポリエーテルニトリル（PEN）、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、およびセロファンなどのセルロース、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソプレン系、およびフッ素系などの熱可塑性エラストマー、ならびにコポリマー、変性物、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0084】

硬化性組成物、または湿性堆積物は、典型的には、高温で一定時間で硬化する。この時間は、典型的には、硬化性組成物の硬化、すなわち架橋をもたらすのに十分である。特定の実施形態において、時間は、0超～8時間、あるいは0超～2時間、あるいは0超～1時間、あるいは0超～30分間、あるいは0超～15分間、あるいは0超～10分間、あるいは0超～5分間、あるいは0超～2分間である。時間は、選択される温度、所望の膜厚、および硬化性組成物中の水または担体ビヒクルの有無を含む様々な要因に依存する。

【0085】

硬化性組成物の硬化は、典型的には、0.1秒～50秒、あるいは1秒～10秒、あるいは、0.5秒～30秒の滞留時間を有する。選択された滞留時間は、素材の選択、選択された温度、およびライン速度に依存し得る。本明細書で使用される滞留時間とは、硬化性組成物または湿潤堆積物が高温にさらされる間の時間を指す。硬化性組成物、湿潤堆積物、またはそれらの部分的に硬化したその反応中間体が、典型的に硬化を開始する高温にさらされなくなった後でも、進行中の硬化はあり得るため、滞留時間は、硬化時間とは区別される。特定の実施形態では、コーティングされた物品は、オープン内のコンベヤーベルト上で調製され、滞留時間は、オープンの長さ（例えば、メートル）をコンベヤーベルトのライン速度（例えば、メートル/秒）で割ることにより計算され得る。

【0086】

時間は、例えば、最初の硬化と後硬化の硬化反復に分けられる場合があり、最初の硬化は例えば1時間であり、後硬化は例えば3時間である。高温は、そのような反復で室温を超える任意の温度から独立して選択されてもよく、各反復で同じであってもよい。

【0087】

膜およびコーティングされた基材の厚さおよび他の寸法に応じて、コーティングされた基

10

20

30

40

50

材は、反復プロセスを介して形成され得る。例えば、第1の堆積物が形成され、第1の時間にわたって第1の高温にさらされて、部分的に硬化した堆積物を得ることができる。次いで、第2の堆積物が部分的に硬化した堆積物上に配置され、第2の時間にわたって第2の高温にさらされて、第2の部分的に硬化した堆積物を得ることができる。部分的に硬化した堆積物はまた、第2の時間にわたって第2の高温への暴露中に、さらに硬化する。第3の堆積物が第2の部分的に硬化した堆積物上に配置され、第3の時間にわたって第3の高温にさらされて、第3の部分的に硬化した堆積物を得ることができる。第2の部分的に硬化した堆積物はまた、第2の時間にわたって第2の高温への暴露中に、さらに硬化する。このプロセスは、例えば、1～50回繰り返されて、必要に応じてコーティングされた物品を構築し得る。複合体は、部分的に硬化した層であり、例えば上記の高温および時間で、最終的な後硬化に供され得る。各高温および時間は、独立して選択されてもよく、互いに同一であっても異なってもよい。物品が、反復プロセスを介して形成される場合、各堆積物はまた、独立して選択されてもよく、硬化性組成物で選択された出発材料、それらの量、または両方の点で異なってもよい。あるいは、なお、各反復層は、そのような反復プロセスにおいて、部分的に硬化するだけでなく、完全に硬化し得る。

10

【0088】

特定の実施形態では、堆積物は、湿潤膜を含む。これらの実施形態では、部分的に硬化した層の硬化状態に応じて、反復プロセスは、ウェットオンウェットであり得る。あるいは、反復プロセスは、ウェットオンドライであり得る。

【0089】

基材上の硬化性組成物から形成された膜を含むコーティングされた基材は、膜および基材の相対的な厚さを含む様々な寸法を有し得る。膜は、最終用途に応じて異なり得る厚さを有する。典型的には、膜は、0超～4,000マイクロメートル(μm)、あるいは0超～3,000 μm 、あるいは0超～2,000 μm 、あるいは0超～1,000 μm 、あるいは0超～500 μm 、あるいは0超～250 μm の厚さを有する。しかしながら、他の厚さ、例えば0.1～200 μm が企図される。例えば、膜の厚さは、0.2～175 μm 、あるいは0.5～150 μm 、あるいは0.75～100 μm 、あるいは1～75 μm 、あるいは2～60 μm 、あるいは3～50 μm 、あるいは4～40 μm 、あるいは1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、75、80、90、100、150、175、および200 μm のうちいずれか1つであり得る。基材がプラスチックである特定の実施形態では、膜は、0超～200 μm 、あるいは0超～150 μm 、あるいは0超～100 μm の厚さを有する。基材が紙であり、硬化性組成物がエマルジョンとして形成される特定の実施形態では、膜は、0超～20、あるいは0超～15、あるいは0超～10、あるいは0.2～5.0 μm の厚さを有する。

20

【0090】

必要に応じて、最終用途に応じて、膜はさらなる処理に供され得る。例えば、膜は、酸化物堆積(例えば、 SiO_2 堆積)、レジスト堆積、およびパターンニング、エッチング、化学、コロナ、またはプラズマトリッピング、金属被覆、または金属堆積に供され得る。このようなさらなる処理技術は、一般的に既知である。このような堆積は、化学気相堆積(低圧化学気相堆積、プラズマ強化化学気相堆積、およびプラズマ支援化学気相堆積を含む)、物理気相堆積、または他の真空堆積技術であり得る。多くのこのようなさらなる処理技術は、高温、特に真空蒸着を伴い、その優れた熱安定性の観点から、膜はこれらによく適している。しかしながら、膜の最終用途に応じて、このようなさらなる処理で膜が利用され得る。

30

40

【0091】

コーティングされた基材は、多様な最終用途に利用され得る。例えば、コーティングされた基材は、コーティング用途、包装用途、接着剤用途、繊維用途、布帛または織物用途、建設用途、輸送用途、エレクトロニクス用途、電気用途、フォトニクス用途などで利用され得る。しかしながら、硬化性組成物は、コーティングされた基材の調製以外の最終用途

50

、例えば、シリコンゴムなどの物品の調製に利用され得る。

【0092】

あるいは、コーティングされた基材は、アクリル樹脂型感圧接着剤、ゴム型感圧接着剤、およびシリコン型感圧接着剤を含む任意の感圧接着剤、ならびにアクリル樹脂型接着剤、合成ゴム型接着剤、シリコン型接着剤、エポキシ樹脂型接着剤、およびポリウレタン型接着剤を含む、例えばテープまたは接着剤用の剥離ライナーとして利用され得る。基材の各主表面は、両面テープまたは接着剤用の、その上に配置された膜を有し得る。

【0093】

あるいは、硬化性組成物が、剥離コーティング組成物として配合される場合、剥離コーティング組成物は、例えば、一成分組成物を調製するために、出発材料と一緒に混合することによって調製され得る。しかしながら、成分が使用時に混合されるまで（例えば、基材への塗布直前）、出発材料B）およびC）が別個の成分に貯蔵される多成分組成物として、剥離コーティング組成物を調製することが望ましい場合がある。

10

【0094】

例えば、多成分組成物は、

成分（A）A）1分子当たり平均で少なくとも2個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有するポリオルガノシロキサンと、C）ヒドロシリル化反応触媒と、存在する場合、E）末端脂肪族不飽和基を有するポリジオルガノシロキサン、F）定着添加剤、およびG）溶媒のうちの1種以上と、を含む基成分と、

成分（B）A）1分子当たり平均で少なくとも2個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有するポリオルガノシロキサンと、B）ポリオルガノヒドロジェンシロキサンと、存在する場合、F）定着添加剤、G）溶媒、またはF）とG）の両方と、を含む硬化剤成分と、を含み得る。出発材料D）、2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールは、成分（A）、成分（B）、またはその両方のいずれかに添加され得る。成分（A）および成分（B）は、1：1～10：1、あるいは1：1～5：1、あるいは1：1～2：1の重量比（A）：（B）で組み合わせることができる。成分（A）および成分（B）は、例えば、どのように成分を混合して、剥離コーティング組成物を調製するか、どのように剥離コーティング組成物を基材に塗布するか、どのように剥離コーティング組成物を硬化させるかについての説明書付きのキットで提供され得る。

20

【0095】

あるいは、定着添加剤が存在する場合、それは成分（A）または成分（B）のいずれかに組み込まれ得るか、またはそれは別個（第3）の成分に添加され得る。

30

【0096】

あるいは、剥離コーティング組成物は、

1）A）1分子当たり平均で少なくとも2個の末端脂肪族不飽和を有するケイ素結合炭化水素基を有するポリオルガノシロキサンと、B）ポリオルガノヒドロジェンシロキサンと、C）触媒と、D）2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールと、任意に、E）1分子あたり平均で1個以上の末端脂肪族不飽和基を有するポリジオルガノシロキサン、F）定着添加剤、およびG）溶媒のうちの1種以上と、を含む出発材料を混合して、それによって混合物を形成することと、

40

2）混合物を基材に塗布することと、を含む方法によって調製され得る。工程1）は、上記の通り、多成分組成物の成分（A）と成分（B）とを混合することにより実行され得る。

【0097】

剥離コーティング組成物は、例えば、スプレー、ドクターブレード、浸漬、スクリーン印刷などの任意の簡便な手段によって、またはロールコーター、例えばオフセットウェブコーター、キスコーター、またはエッチングシリンダーコーターによって基材に塗布することができる。

【0098】

本発明の剥離コーティング組成物は、上記のものなどの任意の基材に塗布され得る。あるいは、剥離コーティング組成物は、ポリマーフィルム基材、例えばポリエステル、特にポ

50

リエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリスチレンフィルムに塗布され得る。剥離コーティング組成物は、あるいは、プラスチックコート紙、例えばポリエチレンでコーティングされた紙、グラシン紙、スーパーカレンダー紙、またはクレイコートクラフトを含む紙基材に塗布することができる。剥離コーティング組成物は、あるいは、金属箔基板、例えばアルミニウム箔に塗布することができる。

【0099】

本方法は、3)混合物を基材上にコーティングする前に基材を処理することをさらに含み得る。基材の処理は、プラズマ処理またはコロナ放電処理などの任意の簡便な手段によって予備成形され得る。あるいは、基材はプライマーを塗布することによって処理されてもよい。ある特定の例において、基材がコーティング前に処理された場合、剥離コーティングの定着は改善され得る。

10

【0100】

本方法は、4)溶媒を除去することをさらに含んでもよく、これは、溶媒の全部または一部を除去するのに十分な時間にわたって50 ~ 100 で加熱するなどの任意の従来の手段によって行われ得る。本方法はさらに、5)剥離コーティング組成物を硬化させて基材の表面上に剥離コーティングを形成することを含み得る。硬化は、100 ~ 200 で加熱するなどの任意の従来の手段によって行うことができる。

【0101】

製造コーター条件下では、硬化は、120 ~ 150 の空気温度で、1秒~6秒、あるいは1.5秒~3秒の滞留時間で実行され得る。工程4)および/または5)の加熱は、オープン、例えば、空気循環オープンまたはトンネル炉中で、またはコーティングされたフィルムを加熱されたシリンダーの周りに通すことによって行うことができる。

20

【0102】

添付の特許請求の範囲は、「発明を実施するための形態」の表現、およびそこに記載される特定の化合物、組成物、または方法に限定されず、添付の特許請求の範囲の範疇の特定の実施形態間で異なり得ることを解されたい。様々な実施形態の特定の特徴または態様を説明するための本明細書に依拠する任意のマーカッシュグループに関して、他のすべてのマーカッシュメンバーから独立した各々のマーカッシュグループの各メンバーから異なる、特別な、かつ/または予期しない結果が得られる可能性がある。マーカッシュグループの各メンバーは、個別に、およびまたは組み合わせて依拠され得、添付の特許請求の範囲の範疇の特定の実施形態に適切なサポートを提供する。

30

【0103】

さらに、本発明の様々な実施形態の説明に依拠する任意の範囲および部分範囲は、添付の特許請求の範囲の範囲に独立してかつ集合的に含まれ、このような値が本明細書に明示的に書かれていない場合であっても、それらの全体および/または小数値を含むすべての範囲を説明および企図すると理解される。当業者は、列挙された範囲および部分範囲が本発明の様々な実施形態を十分に説明し、有効にし、かつかかる範囲および部分範囲が関連する半分、3分の1、4分の1、5分の1などにさらに詳しく説明され得ることを容易に認識する。単なる一例として、「0.1~0.9」の範囲は、下3分の1、すなわち0.1~0.3、中3分の1、すなわち0.4~0.6、および上3分の1、すなわち0.7~0.9にさらに詳しく説明され得、これは、個別および集合的に添付の特許請求の範囲の範疇にあり、個別および/または集合的に依拠され得、添付の特許請求の範囲の範疇の特定の実施形態に適切なサポートを提供する。さらに、「少なくとも」、「より大きい」、「未満」、「以下」などの範囲を定義または変更する言語に関して、かかる言語は部分範囲、および/または上限もしくは下限を含むことを理解されたい。別の例として、「少なくとも10」という範囲には、少なくとも10~35の部分範囲、少なくとも10~25の部分範囲、25~35の部分範囲などが本質的に含まれ、各部分範囲は、個別および/または集合的に依拠され得、添付の特許請求の範囲の範疇の特定の実施形態に適切なサポートを提供する。最後に、開示された範囲内の個別の数字は、依拠され得、添付の特許請求の範囲の範疇の特定の実施形態に適切なサポートを提供する。例えば、「1~9」とい

40

50

う範囲には、3などの様々な個別の整数、ならびに4.1などの小数点（または小数）を含む個別の数値が含まれ、これは、依拠され得、添付の特許請求の範囲の範疇の特定の実施形態に適切なサポートを提供する。

【実施例】

【0104】

これらの実施例は、本発明のいくつかの実施形態を当業者に図示することを意図しており、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。以下の略語が使用された：RF：剥離力（剥離試験機）、CW：コート重量（Oxford XRF）、DSC：示差走査熱量測定、RO：摩擦落ち（定着性能）、THF：テトラヒドロフラン、およびSAS：後接着強度（移行性能）。

RT：25の室温。これらの実施例で使用される出発材料は、以下に記載される通りである。特に断らない限り、粘度は25で測定される。

【表1】

表1－出発材料A) およびB)

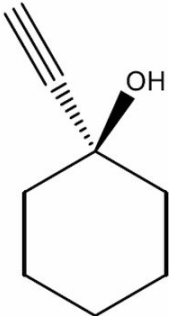
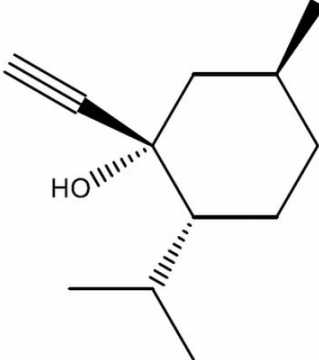
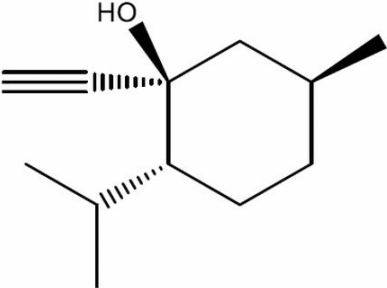
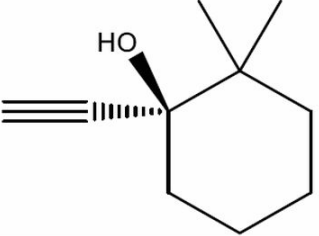
出発材料	化学構造	Mn (Da)	SiH%	ビニル%	粘度 (mPa.s) @25°C
A1)	$\text{Si}\{[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_v-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_4$	12300		0.90	345
B1)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}\{-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_{42}-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{18}-\}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	4023	1.05		30
B2)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}\{-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_{25}-\}\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	1666	1.5		10

【0105】

上記の表1では、Mnは、数平均分子量を指す。出発材料A1)では、各添字vは、独立して値を有し、生成物(4*v)が、材料に、示されたMnを与えるのに十分である。出発材料C1)は、Karstedt触媒であった。

【表 2】

表 2 - 出発材料D)

名称	構造体	融点(C)	沸点(C)
ETCH		30-33	180
D1-1)		<-50	225
D1-2)		<-50	229
D2)		<-50	184

10

20

30

【0106】

この実施例 1 では、2 - イソプロピル - 5 - メチル - 1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノールを以下のように調製した。エチニルマグネシウムプロミド溶液 (THF 中 0.5 M、389 ml) を含有する 1 L フラスコに、N₂ 下、0 °C で、ゆっくりと (-) メントン (28 mL) を添加した。(-) メントンは、Sigma Aldrich から市販されていた。エチニルマグネシウムプロミドは、Sigma Aldrich から入手した。添加後、混合物を室温まで温め、2 日間攪拌した。次いで、それを 0 °C に冷却し、水性 NH₄Cl (10 mL) を添加して慎重にクエンチした。混合物を、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。残渣を、酢酸エチル (50 mL x 3) で抽出した。混合されたアセテート溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮して、粗生成物を得た (d.r. : 3 : 1)。粗生成物を、真空蒸留によってさらに精製して、無色の液体として、異性体 D1 - 1 および D1 - 2 の混合物を得た。粗生成物を、ヘキサン、ヘキサン / 酢酸エチル (30 : 1 ~ 10 : 1) で溶出するシ

40

50

リカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、高純度のD 1 - 1およびD 1 - 2を得た。

D 1 - 1 : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : 2.44 (s, 1H), 2.40 (m, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.73 (m, 2H), 1.59 (s, 1H), 1.52 - 1.28 (m, 5H), 0.96 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 3H), 0.93 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 3H), 0.87 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 3H)。

D 1 - 2 : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : 2.48 (s, 1H), 2.16 (m, 1H), 2.08 (s, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.80 - 1.65 (m, 3H), 1.30 - 1.17 (m, 3H), 0.99 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 3H), 0.98 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 3H), 0.91 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 3H), 0.88 (m, 1H)。

【0107】

この実施例2では、500 mLフラスコを、グローブボックス内に置いた。フラスコは、室温で無水THF 150 mL中のリチウムアセチリドエチレンジアミン錯体(9.5グラム)の懸濁液を含有し、これにゆっくりと(-)メントン(16 mL)を添加した。添加後、混合物を2時間攪拌し、次いでフラスコをグローブボックスから取り出し、-78に冷却し、水性飽和 NH_4Cl (10 mL)を添加して慎重にクエンチした。混合物を、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。残渣を、酢酸エチル(50 mL x 3)で抽出した。混合されたアセテート溶液をブラインで洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮して、粗生成物を得た(d.r. : 1 : 1.5)。粗生成物を、シリカゲルフラッシュクロマトグラフィーによってさらに精製して、無色の液体として、D 1 - 1とD 1 - 2との混合物を得た(15.8グラム、収率95%)。

【0108】

この実施例3では、無水THF 400 mL中のエチニルトリメチルシラン(24.7 mL)を含有する1 Lフラスコに、-78、 N_2 下で、n-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5 M, 74.6 mL)をゆっくりと添加した。添加後、混合物を1時間攪拌し、(-)メントン(28 mL)をゆっくりと添加した。混合物をさらに4時間攪拌し、次いで、水性飽和 NH_4Cl (20 mL)を添加して慎重にクエンチした。ロータリーエバポレーターを用いてTHFを除去し、残渣を酢酸エチル(50 mL x 3)で抽出した。混合されたアセテート溶液をブラインで洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮して、粗生成物を得、それを精製せずに次の工程用に使用した。これにより粗生成物の溶液が生成された。

【0109】

メタノール(400 mL)中の K_2CO_3 (44グラム)を、0で、粗生成物の溶液に添加し、混合物を、0で、6時間攪拌した。次いで、メタノールを、ロータリーエバポレーターを用いて除去した。残渣に水(200 mL)を添加した後、酢酸エチル(50 mL x 3)で抽出した。混合されたアセテート溶液をブラインで洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮して、粗生成物を得(d.r. : 5 : 1)、それを真空蒸留によってさらに精製して、無色の液体として、D 1 - 1およびD 1 - 2の混合物を得た。

【0110】

この実施例4では、2,2-ジメチル-1-エチニル-1-シクロヘキサノールを以下のように調製した。第1の工程では、水冷式コンデンサを備えた1 Lの2つ口フラスコに、 N_2 下で、 NaH (ミネラルオイル中60%、16グラム)、および無水THF 350 mLを添加した。この懸濁液に、2-メチルシクロヘキサノン(44 mL)を添加した。2-メチルシクロヘキサノンおよび他の出発材料は、Sigma Aldrichから市販されていた。混合物を1.5時間加熱還流した。 H_2 ガスを、最初の20分間で放出した、次いで、HMDS(ヘキサメチルジシラザン、11.4 mL)を添加し、混合物をさらに15分間還流した。0に冷却した後、ヨウ化メチル(30 mL)をゆっくりとフラスコに添加し、得られた反応は非常に発熱性であった。フラスコを室温まで温め、3日間攪

10

20

30

40

50

拌した。THFを、ロータリーエバポレーターを用いて除去した。残渣にジエチルエーテル(150 mL)を添加した。混合物を濾過し、エーテルを、ロータリーエバポレーターを用いて除去して、粗生成物を得、これを真空蒸留によってさらに精製して、無色液体として、2,2-ジメチルシクロヘキサノン(37.6グラム、収率83%)を得た。

【0111】

第2の工程では、エチルマグネシウムブロミド溶液(THF中0.5 M、350 mL)を含有する1 Lフラスコに、N₂下、0 で、ゆっくりと2,2-ジメチルシクロヘキサノン(16.5グラム)を添加した。添加後、混合物を室温まで温め、3時間間搅拌した。次いで、それを0 に冷却し、水性飽和NH₄Cl(10 mL)を添加して慎重にクエンチした。THFを、ロータリーエバポレーターを用いて除去した。残渣を、酢酸エチル(50 mL x 3)で抽出した。混合されたアセテート溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮して、粗生成物を得、これをシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによりさらに精製して、無色の液体として、D2)(14グラム、収率70%)を得た。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 2.45 (s, 1H)、1.85 - 1.35 (m, 8H)、1.09 (s, 3H)、1.01 (s, 3H)。

10

【0112】

この実施例5では、実施例1~4において、上記のように調製された2-置換-1-アルキニル-1-シクロヘキサノールを、ヒドロシリル化反応硬化性剥離コーティング組成物中の抑制剤として使用した。ETCHを、比較のヒドロシリル化反応硬化性剥離コーティング組成物中の抑制剤として使用した。剥離コーティング組成物試料を、以下のように調製した。以下の表3に示される量の出発材料A1)およびB1)および抑制剤を、室温で十分に混合した。A1)およびB1)の相対的な量は、2/1のSiH/Viモル比を提供するのに十分であった。次いで、出発材料C1)、Karsstedt触媒を、次いで剥離コーティング組成物に100 ppmの白金金属を提供するのに十分な量でフラスコに導入し、混合物を十分に混合した。出発材料C1)および抑制剤を、32/1の抑制剤/Pt金属モル比になるような量で添加した。

20

【0113】

次いで、これらの試料を、DSCによって評価した。最高反応ピーク温度(Tピーク)および反応エンタルピー(-H)を表3に示す。Tピークは、ETCH、D1-1、D1-2、D2の順に減少した。ETCH系システムによって実証された最高Tピーク105.83 と、D2系システムによって示された最低Tピーク91.22 との間の温度差は、15 のオーダーであり、これは有意であった。反応熱力学的観点から見ると、Tピークが低いほど、エネルギー障壁が低く、反応性が高いことを意味する。より重要なことは、4つの試料の反応エンタルピーは非常に似ていたということであり、理論に拘束されることを望むものではないが、反応タイプは同じままであることを意味すると考えられる。システムの反応性は、ETCH、D1-1、D1-2、D2の順に増加した。したがって、理論に拘束されることを望むものではないが、新規な抑制剤系システムは、高い反応性に起因して、ETCH系システムよりもはるかに速く硬化させ、より良好な硬化性能をもたらすと考えられる。

30

40

【表 3】

表 3

出発材料（グラム単位の量）および試験結果	試料 1（比較）	試料 2	試料 3	試料 4
A1)	412. 68	412. 68	412. 68	412. 68
B1)	27. 74	27. 74	27. 74	27. 74
C1)	8. 66	8. 66	8. 66	8. 66
D1-1)	0	1. 33	0	0
D1-2)	0	0	1. 33	0
D2)	0	0	0	1. 12
ETCH	0. 92	0	0	0
Pt 濃度	100	100	100	100
抑制剤/Pt (mol/mol)	32	32	32	32
T (ピーク) °C	105. 83	101. 21	97. 93	91. 22
ΔH (J/g)	42. 75	42. 11	43. 05	43. 28

10

【0114】

次いで、表 4 で以下に記載されるように、試料を作製することによって、パイロットコーターで試験を実行した。硬化条件は、硬化温度（オープン温度）85 °C、および滞留時間 4 秒であった。基材は、Innovia の BOPP C200 であった。

20

結果を表 4 に示す。新規な抑制剤を含有する試料は、同じ抑制剤/Pt モル比、同じ白金触媒を使用した場合、ETCH を含有する試料と比較して、比較的低い硬化温度でより良好な硬化を実証したことがわかる。したがって、理論に拘束されることを望むものではないが、本明細書に記載される新規な抑制剤は、ヒドロシリル化反応系剥離コーティングの硬化性能を改善するために使用され得ると考えられる。

【表 4】

表 4.

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4
抽出物%	38. 26	29. 34	34. 26	28. 22
ROR%	18. 18	25. 00	12. 40	30. 21

30

【0115】

この実施例 6 では、実施例 1 ~ 4 において、上記のように調製された 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールを、ヒドロシリル化反応硬化性剥離コーティング組成物中の抑制剤として使用した。ETCH を、比較的ヒドロシリル化反応硬化性剥離コーティング組成物中の抑制剤として使用した。剥離コーティング組成物試料を、以下のように調製した。以下の表 5 に示される量の出発材料 A 1) および B 2) および抑制剤を、室温で十分に混合した。A 1) および B 2) の相対的な量は、1. 75 / 1 の SiH / Vi モル比を提供するのに十分であった。次いで、出発材料 C 1)、Karstedt 触媒を、剥離コーティング組成物に 64. 6 ppm の白金金属を提供するのに十分な量で添加し、混合物を室温で十分に混合した。出発材料 C 1) および抑制剤を、57. 3 / 1 の抑制剤 / Pt 金属モル比になるような量で添加した。

40

【0116】

最初に、表 5 に示される組成を用いたすべての試料を DSC によって試験した。DSC は、これらの試料で以下のような傾向を実証した。試料 5 (ETCH 系)、試料 6 (D1-1 と D1-2 との混合物、5 / 1 mol / mol 系)、試料 7 (D1-1 と D1-2 との混合物、3. 5 / 1 mol / mol 系)、および試料 8 (D2 系) の順での T ピークの減少は、同じポリマー、架橋剤、触媒、SiH / Vi モル比、Pt 濃度、および硬化条件が

50

使用された場合、試料5 (ETCH系) < 試料6 (D1-1とD1-2との混合物、5/1 mol/mol系) < 試料7 (D1-1とD1-2との混合物、3.5/1 mol/mol系) < 試料8 (D2系) に基づく4つのシステム間のシステム反応性の差異を示す。上記のシステムと同様に、試料5 (ETCH系) によって実証された最高Tピーク118.28 と、試料8 (D2系) で示された最低Tピーク103.00 との間の温度差は、15 であった。この観察により、新規な抑制剤が、硬化反応性に利点を有することが確認された。

【0117】

バルク浴寿命を、以下のように測定した。初期粘度を、40 で、適切なスピンドルを備えたブルックフィールドDV-II粘度計によって測定した。1、2、3、および4時間後、このように粘度を測定した。バルク浴寿命は、混合物の粘度が初期粘度と比較して2倍になった時間として見なされた。バルク浴寿命に関して、4つの試料すべてが、4時間よりはるかに長い浴寿命を得た(表5)。4時間での粘度に関して、試料5 (ETCH系) は最低粘度(166 cPs)を実証し、試料8 (D2系) は最高粘度(181 cPs)を示し、他の2つの試料は以下の通りであった、試料6 (D1-1とD1-2との混合物、5/1 mol/mol系) は168 cPs、試料7 (D1-1とD1-2との混合物、3.5/1 mol/mol系) は175 cPs。粘度の増加は、システムの反応性を反映するため、この結果は、システムの反応性が、試料5 (ETCH系) < 試料6 (D1-1とD1-2との混合物、5/1 mol/mol系) < 試料7 (D1-1とD1-2との混合物、3.5/1 mol/mol系) < 試料8 (D2系) の順に増加したことを示し、DSC調査に基づいた結論に一致した。各新規な抑制剤系システム(すなわち、試料6~8の組成物)のバルク浴寿命は、それぞれ試料5 (ETCH系) よりも短かったが、新規な抑制剤を含有するシステムのバルク浴寿命は、剥離コーティング用途になお好適であった。

【0118】

薄膜浴寿命を、以下のように測定した。2ミルのバードバーを使用して、試料を1ミルのPETフィルム上にコーティングした。得られた膜を、5分ごとにチェックした。膜が汚れたり、部分的に硬化した時間を、剥離コーティングの薄膜浴寿命として定義した。薄膜浴寿命に関して有意な差異が観察された。試料5 (ETCH系) は、45分の薄膜浴寿命を有し、試料6 (D1-1とD1-2との混合物、5/1 mol/mol系) は、400分の薄膜浴寿命を有し、試料7 (D1-1とD1-2との混合物、3.5/1 mol/mol系) は、370分の薄膜浴寿命を有し、試料8 (D2系) は、90分の薄膜浴寿命を有した。最も反応性の高い試料8 (D2系) でも、最も反応性の低い試料5 (ETCH系) と比較して2倍の薄膜浴寿命をもたらし、このことは、新規な抑制剤が、ETCH系システムに比べて予想外の利点である、良好なバランスのとれたバルク浴寿命と薄膜浴寿命とを有したことを示す。

【0119】

表5に記載される4つの試料もまた、以下の硬化条件、143 のオープン温度、1.2秒の滞留時間で、パイロットコーターでスクリーニングされた。表5に示されるように、試料6 (D1-1とD1-2との混合物、5/1 mol/mol系)、試料7 (D1-1とD1-2との混合物、3.5/1 mol/mol系)、および試料8 (D2系) は、試料5 (ETCH系) と比較して良好な抽出物%を示した。試料8 (D2系) は、最低の抽出物%、すなわち試料5 (ETCH系) よりも14%低い抽出物%を得た。同様に、ROR%に関して、3種の新規な抑制剤すべてが、試料5 (ETCH系) のものに比べて、基材に対するより良好な定着を意味する、改善されたROR%を実証した。試料6 (D1-1とD1-2との混合物、5/1 mol/mol系)、試料7 (D1-1とD1-2との混合物、3.5/1 mol/mol系)、および試料8 (D2系) は、同じA) ポリマー、B) 架橋剤、C) 触媒、SiH/Viモル比、Pt濃度、および硬化条件が使用された場合、試料5 (ETCH系) と比較してより良好な硬化性能を得た。

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

出発材料（グラム単位 の量）および試験結果	試料 5（比較）	試料 6	試料 7	試料 8
A1)	132. 7	132. 7	132. 7	132. 7
B2)	5. 30	5. 30	5. 30	5. 30
C1)	1. 74	1. 74	1. 74	1. 74
D1-1) と D1-2) との混合物、5/1mol/mol	0	0. 479	0	0
D1-1) と D1-2) との混合物、3. 5/1mol/mol	0	0	0. 470	0
D2)	0	0	0	0. 405
ETCH	0. 33	0	0	0
Pt 濃度 (ppm)	64. 62	64. 62	64. 62	64. 62
抑制剤/Pt (mol/mol)	57. 24	57. 24	57. 24	57. 24
T (ピーク) °C	118. 29	112. 25	111. 41	103. 00
ΔH (J/g)	46. 68	43. 91	44. 27	47. 48
バルク浴寿命 (時間)	>4	>4	>4	>4
40°Cでの4時間粘度	166	168	175	181
薄膜浴寿命 (分)	45	≥400	≥370	90
抽出物%	36. 33	24. 12	27. 16	22. 33
ROR%	44. 35	58. 16	70. 26	66. 08

【 0 1 2 0 】

上述のように、非常に短い薄膜浴寿命を有する E T C H に起因して、良好な薄膜浴寿命を達成するために、コーティング浴で使用される場合、比較的高い E T C H 濃度が剥離コーティング組成物で使用される。理論に拘束されることを望むものではないが、本明細書の本発明の予想外の利点は、新規な抑制剤が、剥離コーティング組成物中の他の出発材料（すなわち、抑制剤以外）が同等である場合、バルク浴寿命が、E T C H を含有する剥離コーティング組成物に匹敵し、薄膜浴寿命が、E T C H を含有する剥離コーティング組成物よりもはるかに長いという点で、剥離コーティング組成物にバランスのとれた浴寿命を提供することと考えられる。したがって、理論的には、新規な抑制剤が使用される場合、抑制剤濃度を下げる（または抑制剤/Pt比を下げる）ことが、E T C H と比較して同様の薄膜浴寿命およびバルク浴寿命を達成するために使用され得る。抑制剤濃度を下げる（または抑制剤/Pt比を下げる）と、より良好な反応性およびより良好な硬化性能がもたらされ得る。この例は、この予想外の利点を説明するために使用される。比較を行うために、E T C H 系制御システム、すなわち表 6 の試料 9 に示されるように、許容されるバルク浴寿命は 4 時間に選択され、許容される薄膜浴寿命は 4 5 分であった。両方の要件を満たすコーティングシステム（剥離コーティング組成物）のみが、浴寿命の観点から許容できると見なされ、硬化性能の観点からパイロットコーターでさらに比較された。

【 0 1 2 1 】

この実施例 7 では、実施例 1 ~ 4 において、上記のように調製された 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールを、ヒドロシリル化反応硬化性剥離コーティング組成物中の抑制剤として使用した。E T C H を、比較のヒドロシリル化反応硬化性剥離コーティング組成物中の抑制剤として使用した。剥離コーティング組成物試料を、以下のように調製した。以下の表 6 に示される量の出発材料 A 1) および B 2) および抑制剤を、室温で十分に混合した。A 1) および B 2) の相対的な量は、1 . 7 5 / 1 の S i H / V i モル比を提供するのに十分であった。次いで、出発材料 C 1)、K a r s t e d t 触媒を、剥離コーティング組成物に、表 6 に示される白金金属の濃度を提供するのに十分な量で添加し、混合物を室温で十分に混合した。出発材料 C 1) および抑制剤を、表 6 に示されるような抑制剤 / P t 金属モル比になるような量で添加した。明確に、4 時間のバルク浴寿命および 4 5 分の薄膜浴寿命の前提の下で、試料 9 (E T C H 系) は、高い抑制剤 / P t 比 (5 7 . 2 4 / 1 m o l / m o l) を必要とし、その一方で、試料 1 0 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、5 / 1 m o l / m o l 系)、試料 1 1 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、3 . 5 / 1 m o l / m o l 系)、および試料 1 2 (D 2 系) は、はるかに少ない比を必要とした。試料 1 0 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、5 / 1 m o l / m o l 系) は、2 5 . 0 9 / 1 (m o l / m o l)、試料 1 1 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、3 . 5 / 1 m o l / m o l 系) は、2 5 . 0 9 / 1 (m o l / m o l)、試料 1 2 (D 2 系) は、3 3 . 2 5 / 1 (m o l / m o l) であった。理論に拘束されることを望むものではないが、試料 1 0 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、5 / 1 m o l / m o l 系) および試料 1 2 (D 2 系) について、それらのバルク浴寿命はそれぞれ、必要とされる 4 時間よりも依然長いため、抑制剤 / P t 比を下げることは可能であろうと考えられる。試料 9 ~ 1 2 を、パイロットコーターで試験した。使用した硬化条件は、オープン温度 1 4 3 ° C、滞留時間 1 . 2 秒であった。結果を表 6 に示す。新規な抑制剤系剥離コーティング試料 1 0 ~ 1 1 は、E T C H 系の試料 9 よりもはるかに良好な抽出物 % および R O R % を実証し、このことは、新規な抑制剤が、E T C H と比較して、薄膜浴寿命およびバルク浴寿命の同じ要件の下で、硬化性能を大幅に改善させ得ることを示す。理論に拘束されることを望むものではないが、抽出物 % が低く、R O R % が高いほど、剥離コーティングの硬化性能がより良好であると考えられる。

【 0 1 2 2 】

新規な抑制剤が、E T C H と比較して、薄膜浴寿命およびバルク浴寿命について試験された条件下で、硬化性能を改善し得ることを示した後、P t 使用量を下げる新規な抑制剤の能力を調査した。この方法で調査が行われた。E T C H 系システム (試料 9) 中の P t 濃度を徐々に上げて、抽出物 % と R O R % が試料 1 1 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、3 . 5 / 1 m o l / m o l 系) の硬化性能に類似する濃度を決定し、これは、試料 1 1 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、3 . 5 / 1 m o l / m o l 系) と同様の硬化性能を達成するために、さらに多くの P t が必要であることを示した。表 6 に示されるように、P t が 6 4 . 6 2 p p m から 8 7 p p m に増加すると、比較の E T C H 系システムの硬化性能は、試料 1 1 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、3 . 5 / 1 m o l / m o l 系) の硬化性能に近づいた。注：値は、試料 1 3 および 1 4 の抽出物 % および R O R % に基づいて推定された。言い換えれば、新規な抑制剤 (D 1 - 1 と D 1 - 2 との混合物、3 . 5 / 1 m o l / m o l 系) は、P t を約 2 2 p p m 節約でき、このことは、P t 濃度全体が、P t の高コストおよび市販が限られていることに起因して考慮される場合、顕著な低減である。

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

出発材料 (グラム単位の量) および試験結果	対照 (ETCH)		対照システムと同じ P t 濃度での 新規な抑制剤				異なる P t 濃度での E T C H 系システム		
	試験 9 (比較)	試験 10	試験 11	試験 12	試験 13	試験 14	試験 15		
A1)	637.15	637.15	637.15	637.15	637.15	637.15	637.15		
B2)	25.44	25.44	25.44	25.44	25.44	25.44	25.44		
C1)	8.37	8.37	8.37	8.37	11.03	12.32	11.66		
D1-1) と D1-2) との混 合物、5 / 1 mol / mol		2.30							
D1-1) と D1-2) との混合物、 3.5 / 1 mol / mol			2.30						
D2)				1.94					
ETCH	1.58				1.58	1.58	1.58		
P t 濃度 (p p m)	64.62	64.62	64.62	64.62	84.62	94.62	89.62		
抑制剤 / P t (mol / mol)	57.24	25.09	25.09	33.25	43.06	38.99	41.17		
バルク浴寿命 (時間)	>4	>4	4	>4	>4	>4	>4		
40 °C での 4 時間の粘度 (c P s) (初期粘度 = 161 c P s)	166	284	320	277	169	173	169		
薄膜浴寿命 (分)	45	≥ 240	300	100	≥ 30	≥ 30	≥ 30		
抽出物 %	36.33	15.66	13.16	20.42	17.12	9.71	9.51		
ROR %	44.35	80.28	89.55	73.71	81.09	96.64	93.73		

【 0 1 2 3 】

組成物の硬化性能を測定するために、硬化直後に抽出物試験を実施した。抽出物試験を利用して、溶媒の存在下で硬化した剥離コーティング試料から抽出可能であった非架橋シリコーンの量を特定した。以下の例で使用した試験方法は以下の通りである。

1. コーティングプロセス (上記) の完了後直ちに、1 3 / 8 インチ (3 . 4 9 c m) ダイカッターを使用して、コーティングされた基材から 3 つの試料ディスクを切り出した。
2. 各試料上のシリコーンコート重量を、O x f o r d I n s t r u m e n t s L a b - X 3 5 0 0 B e n c h t o p X R F 分析器を使用して決定した。
3. 次いで、各ディスクを、4 0 m L のメチルイソブチルケトン溶媒を含有する個々の 1

10

20

30

40

50

00 mL ボトルに入れた。試料ディスクの取り扱いには常にピンセットを使用して、試料のシリコン表面が汚染されていない、または損傷していないことを確認した。次いで、溶媒ボトルを蓋で覆い、実験室の作業台の上に30分間置いた。この時間の後、ディスクを溶剤から取り出し、シリコンをコーティングした面を上にして清潔なティッシュペーパー上に置いた。

4. 試料を拭いたり吸い取ったりすることなく、溶媒を試料ディスクから蒸発させた。

5. 次いで、各試料ディスクの最終コート重量を決定した。

6. 抽出物の割合を、以下の式を使用して計算した。

【数1】

$$\text{抽出物}\% = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} \times 100\%$$

W_i = 初期コート重量 (溶媒導入前)

W_f = 最終コート重量 (溶媒蒸発後)

【0124】

この実施例9では、基材への剥離コーティングの定着を、実施例7、表6で上記のように調製した試料の摩擦落ち抵抗% (ROR%) として測定した。ROR% 試験 (定着指数と称されることもある) は、コーティングされた基材が表面摩耗に供された後に残った硬化したシリコンの量を測定した。それは、硬化したコーティング膜が基材に対してどれだけ強く定着したかを示した。ROR% 値が高いほど良好である。ROR% を、コーティングされた基材が硬化オープンを出た直後に測定した。各コーティングされた基材から、2つの試料ディスクを調製し、次いで、コーティングされた基板の各試料ディスクに存在するシリコンを、Oxford Instruments Lab-X 3500 Benchtop XRF 分析器を介して決定した。次いで、コーティングされた基材の各試料ディスクを、テーバタイプ法と同様の様式で、自動研磨装置を使用して、1.9 kg の荷重下でフェルトと接触させて摩耗試験に供した。ROR% を、以下のように計算した。 $ROR\% = (W_f / W_i) \times 100$ 、式中、 W_i は、初期コート重量 (摩耗前)、 W_f = 最終コート重量 (摩耗後) である。

【0125】

薄膜およびバルク浴寿命試験を、以下のように実行した。

【0126】

薄層浴寿命を、以下のように測定した。2ミルのバードバーを使用して、剥離コーティング試料を1ミルのPETフィルム上にコーティングした。得られた膜を、5分ごとにチェックした。膜が汚れたり、部分的に硬化した時間を、剥離コーティングの薄膜浴寿命として定義した。

【0127】

バルク浴寿命を、以下のように測定した。ポリマー、架橋剤、および抑制剤 (150 g) を、250 mL の丸いガラス瓶に添加し、室温 (RT) で十分に混合した。蓋をしたガラス瓶を、40 の水浴で50~60分間加熱した。触媒を混合物に迅速に添加し、溶液を十分に混合した。次いで、初期粘度を、ブルックフィールド粘度計 (水浴内) によって測定した。瓶に蓋をした。1、2、3、および4時間後、繰り返して粘度を測定した。バルク浴寿命は、内部粘度が初期粘度と比較して2倍に増加した時間として見なされた。

【0128】

エージング定着試験および剥離力試験を、以下のように測定した。

エージング定着試験：剥離ライナー試料を、一定の湿度（RH = 51%）および圧力下で、室温で2か月間エージングした。

剥離力試験：剥離ライナーの試料を、Tesa 7475テープで積層し、一定湿度（RH = 51%）および圧力下で、室温で2か月間エージングした。積層体を、180°の角度で、0.3m/分、10m/分、100m/分、および200m/分の低速から高速で剥離した。

【0129】

エージング定着（ROR%）およびエージング剥離力は、剥離コーティング業界における他の2つの重要なパラメーターである。このように、新規な抑制剤の2か月のエージング定着（ROR%）および2か月の剥離力に及ぼす影響を調査した。表7に示されるように、新規な抑制剤に基づくシステムのエージング定着は、本明細書で試験した条件下でのETCH系システムの定着に類似していた。4つの抑制剤を含有する試料から調製されたコーティングの剥離力は、互いに同等であった。理論に拘束されることを望むものではないが、比較的小さな差異は、剥離ライナー試料の硬化度の差異に起因し得ると考えられる。したがって、新規な抑制剤は、代替りの抑制剤としてETCHを含有する同じ剥離コーティング組成物と比較して、エージング定着および剥離プロファイルに悪影響を与えなかった。

10

20

30

40

50

【表 7】

試験結果	試料 5	試料 6	試料 7	試料 8	試料 9	試料 10	試料 11	試料 12	試料 13	試料 14	試料 15
2か月の室温エージングROR%	96.79	99.22	99.21	99.02	96.79	97.33	100	100	99.21	98.21	98.35
0.3 m/分 (cN/2.5 mm) での剥離力	21.17	20.30	21.57	23.73	21.17	25.60	26.53	24.10	28.63	30.60	31.23
1.0 m/分 (cN/2.5 mm) での剥離力	41.53	43.68	42.39	45.08	41.53	42.41	45.30	43.33	47.08	47.72	46.53
1.0 m/分 (cN/2.5 mm) での剥離力	64.68	64.74	63.31	69.22	64.68	69.61	70.94	68.24	69.55	72.62	68.42
3.0 m/分 (cN/2.5 mm) での剥離力	68.86	67.48	69.57	67.67	68.86	64.20	70.19	67.01	66.46	74.14	71.18

表 7

【0130】

産業上の利用可能性

本発明者らは、驚くべきことに、融点が室温 (RT) より高いために、予熱工程によって溶融しなければならない非置換 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールに置換基を加えると、得られる 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールの融点が、-50 未満の温度に低下することを見出し、このことは、2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールを剥離コーティング組成物などの硬化性組成物に配合することを容易にし得る。理論に拘束されることを望むものではないが、本明細書に記載される 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールは、ポリオルガノシロキサン、2 - 置換 - 1 - ア

10

20

30

40

50

ルキニル - 1 - シクロヘキサノールを予熱するため、剥離コーティング組成物への配合が容易であり、または混合前の両方は、2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールと、組成物中の他の出発材料とを混合するために必要ではなく、非置換抑制剤（E T C H など）が組成物から結晶化するのを防止するために十分高い温度で組成物を維持することも同様に必要ではないと考えられる。

【 0 1 3 1 】

上記の実施例に記載された 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールに基づく剥離コーティングシステムを含む剥離コーティング組成物は、同じポリマー、架橋剤、触媒、S i H / V i モル比、および抑制剤 / P t モル比の場合、E T C H に基づく剥離コーティング組成物としての、同等のバルク浴寿命、はるかに長い薄膜浴寿命、およびより良好な硬化性能を有した。これは、新規な 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノールが、浴寿命、硬化速度、および / または混和性の観点から、はるかに良好な抑制剤であることを意味する。同等のバルク浴寿命、はるかに長い薄膜浴寿命、はるかに低い抑制剤濃度（または抑制剤 / P t モル比）を有する、新規な 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノール抑制剤が使用され得るので、したがって、薄膜浴寿命およびバルク浴寿命の要件を犠牲にすることなく、はるかにより良好な硬化性能が達成され得る。一方、同等のバルク浴寿命、およびはるかに長い薄膜浴寿命を有する新規な 2 - 置換 - 1 - アルキニル - 1 - シクロヘキサノール抑制剤により、これらはヒドロシリル硬化性組成物に使用されて、組成物の硬化性能を犠牲にすることなく、高価な P t 触媒の使用を大幅に削減し得る。

10

20

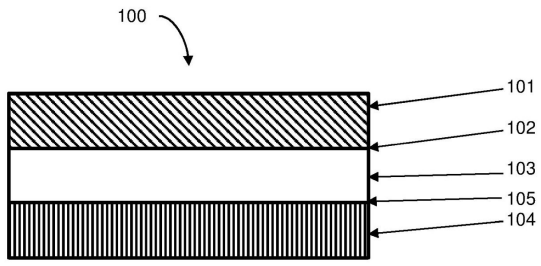
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
C 0 9 J	7/40 (2018.01)	C 0 9 J	7/40	
C 0 9 K	3/00 (2006.01)	C 0 9 K	3/00	R

(72)発明者 ニウ、チェンピン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド、ヴァンダミア ドライブ 5 4 1 0

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献

特開 2 0 0 0 - 1 7 8 2 1 0 (J P , A)
 米国特許第 0 2 9 1 9 2 8 1 (U S , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 0 8 0 8 8 (J P , A)
 特許第 2 6 6 5 8 8 1 (J P , B 2)
 特許第 3 0 9 8 9 4 6 (J P , B 2)
 米国特許第 0 3 4 4 5 4 2 0 (U S , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6
 C 0 9 D 1 8 3 / 0 0 - 1 8 3 / 1 6
 C 0 9 J 1 8 3 / 0 0 - 1 8 3 / 1 6
 C 0 9 K 3 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)