(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5033294号
(P5033294)

(45)発行日　平成24年9月26日(2012.9.26)　(24)登録日　平成24年7月6日(2012.7.6)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 183/04	(2006.01)	C09D 183/04	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	Z
C09D 183/07	(2006.01)	C09D 183/07	

請求項の数 4　(全 19 頁)

(21)出願番号	特願2002-504373 (P2002-504373)
(86)(22)出願日	平成13年6月5日(2001.6.5)
(65)公表番号	特表2004-501264 (P2004-501264A)
(43)公表日	平成16年1月15日(2004.1.15)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/018163
(87)国際公開番号	WO2001/098420
(87)国際公開日	平成13年12月27日(2001.12.27)
審査請求日	平成20年3月28日(2008.3.28)
(31)優先権主張番号	09/599,381
(32)優先日	平成12年6月22日(2000.6.22)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　596012272
ダウ・コーニング・コーポレイション
アメリカ合衆国４８６８６ミシガン州ミドランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード２２００
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我　道治
(74)代理人　100084010
弁理士　古川　秀利
(74)代理人　100094695
弁理士　鈴木　憲七
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並　順

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコーンミスト抑制剤組成物含有コーティング

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）無溶剤シリコーンコーティング組成物、および

（Ｂ）（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる、３００から１５，０００ミリパスカル秒（ｍＰａ．ｓ）（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物、

を含むシリコーンコーティング組成物。

【請求項２】

（Ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合アルケニル基を含むオルガノケイ素化合物、および

（Ｂ）（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ

素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる、３００から１５，０００ミリパスカル秒（ｍＰａ．ｓ）（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物、
を含むシリコーンコーティング組成物。
【請求項３】
（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる３００から１５，０００ミリパスカル秒（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物を、無溶剤シリコーンコーティング組成物に加えることを含む、シリコーンコーティング組成物中のミストを減少させる方法。
【請求項４】
硬化コーティングの形成方法であって、該方法は、
（Ｉ）（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる３００から１５，０００ミリパスカル秒（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物を、無溶剤シリコーンコーティング組成物に加える工程と、
（ＩＩ）基材の表面上に（Ｉ）から得られる混合物をコーティングする工程と、
（ＩＩＩ）前記コーティングを硬化するのに十分な量の（ｉ）熱または（ｉｉ）化学線から選択されるエネルギー源に該コーティングおよび前記基材を曝す工程と
を含む方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
（技術分野）
剥離コーティングを塗布するために紙へシリコーンをコーティングする過程で、シリコーンミスト（つまりエアロゾル）の形成は望ましくない。１から１０ミクロンオーダの小さなミスト粒子は、人体に吸入される可能性があると考えられ、肺の奥深くに堆積してしまう可能性がある。さらに、コーティングヘッド付近にあるものすべてがシリコーンの層でコーティングされてしまうので、シリコーンミストは衛生上の問題が生じる可能性がある。
【０００２】
（背景技術）
先行技術として無溶剤シリコーンコーティングが開示されている。例えば、Ｃｈｕｎｇ等による米国特許第５，０３６，１１７号明細書では、（Ａ）水酸基およびオレフィン族炭化水素基からなる群から選択される硬化基を該１分子当たり平均少なくとも２つ有するオルガノケイ素化合物、（Ｂ）ケイ素結合水素原子を該１分子当たり平均少なくとも２つ含むオルガノ水素ケイ素化合物、（Ｃ）前記ケイ素結合硬化基および前記ケイ素結合水素原子の硬化反応を促進するのに十分な量の白金族金属含有触媒と、（Ｄ）室温で硬化反応を抑制するのに十分であるが、温度を上げたときに前記反応を阻害するには不十分である合計量の前記促進された硬化反応の阻害剤化合物、および（Ｅ）室温で硬化反応をさらに抑制するのに十分な合計量の浴寿命延長剤（bath life extender）化合物を含み、成分（Ａ

）および（Ｂ）の量は、ケイ素結合水素原子数／ケイ素結合硬化基数の比率が１／１００から１００／１を提供するのに十分な量である、硬化性組成物が開示されている。

【０００３】

Ｊｏｎｅｓ等による米国特許第５，１２５，９９８号明細書では、（Ｉ）最初に（Ａ）阻害剤化合物および（Ｂ）白金族金属含有触媒を混合する工程、（ＩＩ）次に（Ｉ）の混合物を（Ｃ）水酸基およびオレフィン族炭化水素基から成る群から選択される硬化基を該１分子当たり平均少なくとも２つ有するオルガノケイ素化合物に加える工程、（ＩＩＩ）次に（ＩＩ）の混合物に（Ｄ）ケイ素結合水素原子を該１分子当たり平均少なくとも２つ含むオルガノ水素ケイ素化合物を加え、このとき、成分（Ｃ）および（Ｄ）の量は、ケイ素結合水素原子数／ケイ素結合硬化基数の比率が１／１００から１００／１を提供するのに十分な量で加える工程、（ＩＶ）（ＩＩＩ）で得られた混合物を固体基材に塗布してコーティングを形成する工程、および（Ｖ）コーティングを硬化させるのに十分な量の（ｉ）熱と（ｉｉ）化学線（actinic radiation）とからなる群から選択されるエネルギー源にコーティングを曝す工程を含むプロセスが開示されている。このとき、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、および（Ｄ）の組成全体にある成分（Ａ）の量は、室温であらゆる硬化反応を抑制するには十分であるが、温度を上げたときあらゆる反応を阻害するには不十分な量になっている。また成分（Ｂ）の量は、温度を上げたとき、ケイ素結合硬化基とケイ素結合水素原子とのあらゆる硬化反応を促進するのに十分な量である。

【０００４】

Ｔｈａｙｅｒ等による米国特許第５，２８１，６５６号明細書では、（Ａ）アルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、（Ｂ）アルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、（Ｃ）水素ジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、（Ｄ）白金含有触媒、および（Ｄ）阻害剤を含むコーティング組成物が開示されている。Ｔｈａｙｅｒ等は、さらに、組成中に用いられる成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の量は、成分（Ｃ）のケイ素結合水素原子数／成分（Ａ）および（Ｂ）におけるケイ素結合アルケニル基数の比率でいうと１／２から２０／１、好ましくは１／２から２／１、さらに好ましくは約１／１の値を提供するのに十分な量であることを開示している。

【０００５】

シリコーンミストの抑制に有用なシリコーン組成物も先行技術において開示されている。例えば、Ｃｈｕｎｇ等による米国特許第５，６２５，０２３号明細書では、オルガノケイ素化合物と、オキシアルキレン含有化合物と、触媒とを反応させて調製するシリコーンミスト抑制剤組成物が開示されている。Ｃｈｕｎｇ等は、さらに、これらの組成物をシリコーンコーティングに加えると、高速コーティングプロセスでのシリコーンミストの量が減ることを開示している。これらのシリコーンミスト抑制剤組成物は、シリコーンと部分的に相溶性があるだけで、これをコーティング処方時に加えると、濁った混合物が生成した。このように部分的に溶けない性質が、これらの材料のミスト抑制効果に重大であると考えられた。しかしながら、これらの抑制剤を使用すると、シリコーン剥離コーティングの適用範囲および定着に関して新たな問題も生じた。

【０００６】

（発明の開示）

本発明は、無溶剤シリコーンコーティング組成物および、少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基含むかなり過剰な少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンとを白金族金属含有触媒の存在下で反応させることを含む方法によって得られる液体シリコーンミスト抑制剤組成物を含むシリコーンコーティング組成物に関する。

【０００７】

また、本発明は、少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含むかなり過剰な少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンとを白金族金属含有触媒下で反応させることを

含む方法によって得られた液体シリコーンミスト抑制剤組成物を、無溶剤シリコーンコーティングに加えることを含む、無溶剤シリコーンコーティング中のミストを減らす方法に関する。

【０００８】

本発明は、接着剤が基材から剥離できる、基材および接着剤の積層体を調製するプロセスにおけるシリコーン抑制剤組成物の使用に関する。

【０００９】

本発明の目的は、高速コーティングプロセスで使用されるシリコーンコーティングのミストを抑制できるシリコーン組成物を提供することである。

【００１０】

第１の実施の形態では、本発明は、（Ａ）無溶剤シリコーンコーティング組成物、および（Ｂ）（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる、３００から１５，０００ミリパスカル秒（ｍＰａ．ｓ）（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物、を含むシリコーンコーティング組成物に関する。

【００１１】

成分（Ａ）、つまり、無溶剤シリコーンコーティングは、周知である溶剤のないヒドロシリル化反応に基づいた当業界において公知の組成物ならどれでも可能である。これらの無溶剤シリコーンコーティング組成物は、典型的には、（ｉ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合アルケニル基を含むオルガノケイ素化合物、（ｉｉ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素原子を含むオルガノ水素ケイ素化合物、（ｉｉｉ）白金族金属含有触媒、および（ｉｖ）阻害剤を含む。

【００１２】

成分（ｉ）のアルケニル基には、ビニル、アリル、３－ブテニル、４－ペンテニル、５－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、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－ドデカジエニルおよび４，８－ノナジエニルが例示される。

【００１３】

成分（ｉ）には、トリオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、アルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、アルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリオルガノアルケニルシロキサンポリマー、およびアルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサンポリマーが例示され、各々、２０から５００、好ましくは５０から３００の重合度を有し、２５℃で５０から２，０００ミリパスカル秒、好ましくは８０から１，０００ミリパスカル秒の粘度を有する。オルガノ置換基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルおよびデシルのようなアルキル基により例示される１から２０の炭素原子を有する一価の炭化水素基、シクロヘキシルのような脂環基、フェニル、トリル、およびキシリルのようなアリール基、ならびにベンジルおよびフェニルエチルのようなアラルキル基が例示される。オルガノ置換基はメチルであることが好ましい。所望するのであれば、いくつかのオルガノ置換基は同一であってもよいし、異なってもよい。アルケニル置換基には、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、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、および４，８－ノナジエニルが例示され、ビニルおよび５－ヘキセニルが好ましい。

【００１４】

成分（ｉ）は、好ましくは、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、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、あるい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マーから選択され、各々、５０から３００の重合度を有し、２５℃で８０から１，０００ミリパスカル秒の粘度を有する。成分（ｉ）は、また、２種以上の上述のアルケニルシロキサン類を組み合わせてもよい。

【００１５】

成分（ｉｉ）のオルガノ水素ケイ素化合物は、好ましくは、脂肪族の不飽和を含まず、二価基に結合した２、３つ以上のケイ素原子と、１ケイ素原子当たり平均１から２つのケイ素結合一価基と、１化合物当たり平均少なくとも２つ以上のケイ素結合水素原子とを含む。オルガノ水素ケイ素化合物は、好ましくは、ケイ素結合水素原子を平均３つ以上、例えば５、１０、２０、４０、７０、１００以上、含むオルガノ水素シロキサンである。成分（ｉｉ）として適切なオルガノ水素シロキサン化合物としては、直鎖、分枝、環状、樹脂、およびその組み合わせであることができる。

【００１６】

成分（ｉｉ）には、ジオルガノ水素シロキシ末端ポリオルガノ水素シロキサンポリマー、ジオルガノ水素シロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノ水素シロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノ水素シロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリオルガノ水素シロキサンポリマーが例示され、各々、２から１，０００、好ましくは５から１００の重合度を有し、２５℃で１から１０，０００ミリパスカル秒、好ましくは５から１００ミリパスカル秒の粘度を有する。これらのシロキサン類上のオルガノ置換基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルおよびデシルのようなアルキル基により例示された１から２０の炭素原子を有する一価の炭化水素基、シクロヘキシルのような脂環基、フェニル、トリル、およびキシリルのようなアリール基、ならびにベンジルおよびフェニルエチルのようなアラルキル基が例示される。オルガノ置換基はメチルであることが好ましい。所望するのであれば、いくつかのオルガノ置換基は同一であってもよいし、異なってもよい。

【００１７】

よって、成分（ｉｉ）は、好ましくは、ジメチル水素シロキシ末端ポリメチル水素シロキサンポリマー、ジメチル水素シロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチル水素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－ポリメチル水素シロキサンコポリマー、あるいはトリメチルシロキシ末端ポリメチル水素シロキサンポリマーから選択され、各々、５から１００の重合度を有し、２５℃で５から１００ミリパスカル秒の粘度を有する。成分（ｉｉ）は、また、２種以上の上述のオルガノ水素シロキサン類を組み合わせてもよい。

【００１８】

本発明の組成物中に用いられる成分（ｉ）および（ｉｉ）の量は、成分（ｉｉ）のケイ素結合水素原子数：成分（ｉ）のケイ素結合アルケニル基数の比率により表され、０．５：１から４．５：１、好ましくは０．５：１から３：１の比率を提供できるように、十分な量とする必要がある。

【００１９】

成分（ｉｉｉ）としては、白金族金属含有触媒成分ならどれでも可能である。ここで白金

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、ならびにそれらの錯体を意味する。好ましくは、成分（ｉｉｉ）は白金含有触媒である。白金含有触媒には、白金金属、シリカゲルまたは粉末木炭のような担体上に堆積した白金金属、あるいは白金族金属の化合物または錯体がありえる。好ましい白金含有触媒には、６水和物形または無水和物形いずれかの塩化白金酸、およびまたは、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オルガノケイ素化合物に塩化白金酸を反応させることを含む方法によって得られる白金含有触媒が含まれる。成分（ｉｉｉ）は、成分（ｉ）＋（ｉｉ）の１００万重量部毎に、少なくとも１０重量部、好ましくは３０から５００重量部の白金を提供するのに十分な量で存在し、非常に好ましくは、成分（ｉ）＋（ｉｉ）の１００万重量部毎に、３０から２５０重量部の白金を供給するのに十分な量で存在する。

【００２０】

成分（ｉｖ）、すなわち、阻害剤は、白金族金属含有触媒の触媒活性を阻害するために用いられる、あるいは用いることのできるものとして公知である何れかの材料が可能である。用語「阻害剤」は、ここでは、成分（ｉ）、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）、並びに何れかの任意成分の混合物の室温での硬化を抑制し、温度を上げたときの混合物の硬化を妨げない材料を意味する。適切な阻害剤の例には、エチレン性または芳香族性不飽和アミド類、アセチレン化合物、シリル化アセチレン化合物、エチレン性不飽和イソシアネート類、オレフィンシロキサン類、不飽和炭化水素ジエステル類、共役エン－イン（ene-yne）類、ヒドロペルオキシド類、ニトリル類およびジアジリジン類が含まれる。

【００２１】

好ましい阻害剤には、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アルコール類、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アセチレンアルコール類、ジアリルマレイン酸エステル、ジメチルマレイン酸エステル、ジエチルフマル酸エステル、ジアリルフマル酸エステル、およびビス－（メトキシイソプロピル）マレイン酸エステ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－イン類、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類、並びに上述したような共役エン－インと上述したようなビニルシクロシロキサンとの混合物が例示される。

【００２２】

本発明の無溶剤シリコーンコーティング中に用いられる阻害剤の量は厳密ではないが、成分（ｉ）＋（ｉｉ）の１００重量部につき０．１から１０重量部の阻害剤を使用することが好ましい。

【００２３】

無溶剤シリコーンコーティング組成物は、さらに、（ｖ）室温での硬化反応をさらに抑制するのに十分な合計量の浴寿命延長剤（bath life extender）化合物を含んでもよい。適切な浴寿命延長剤化合物の例には、第１級あるいは第２級アルコール基を１つ以上含む化合物、カルボン酸類（室温で水に晒されるときにカルボン酸類を生じる化合物を含む）、環状エーテル類、および水が含まれる。この群には、第１級および第２級アルコール類；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類およびトリオール類；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類；テトラヒドロフ

ラン；水、並びに無機酸、アルカリおよび塩の水溶液類が含まれる。好ましくは１０個未満の炭素原子を有する第１級および第２級アルコール類が本発明の組成物に対して最も好ましい。これらの例には、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、および他のアルカノール類；例えば、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、およびノルマル－、第２級－およびイソ－ペンタノール類、－ヘキサノール類、－ヘプタノール類、および－オクタノール類；ベンジルアルコール、フェノール、および他の芳香族アルコール類、例えばメチルフェニルカルビノールおよび２－フェニルエチルアルコール；アリルアルコール、ならびにシクロヘキサノールが含まれる。浴寿命延長剤が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。

【００２４】

使用すべき浴寿命延長剤（ｖ）の量は、１０重量部以上と高い値が可能である。好ましくは、使用すべき浴寿命延長剤の量は、成分（ｉ）＋（ｉｉ）１００重量部当たり０．０１から５重量部の範囲内、最も好ましくは０．０１から１重量部の範囲内である。

【００２５】

成分（Ａ）の無溶剤シリコーンコーティング組成物は、さらに（ｖｉ）剥離添加剤を含んでもよい。当業界で公知の剥離添加剤のうち、いずれも使用可能である。剥離添加剤は、好ましくは、基本的には$RSiO_{1/2}$単位および$SiO_{4/2}$単位からなるシロキサン樹脂であって、式中Ｒは、独立して、上述したようなアルケニル基またはオルガノ置換基であって、$RSiO_{1/2}$単位：$SiO_{4/2}$のモル比率が、０．６：１から４：１、好ましくは０．６：１から１．９：１、最も好ましくは１．２：１から１．６：１の範囲である。シロキサン樹脂上のオルガノ置換基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルおよびデシルのようなアルキル基により例示される１から２０の炭素原子を有する一価の炭化水素基、シクロヘキシルのような脂環基、フェニル、トリルおよびキシリルのようなアリール基、ならびにベンジルおよびフェニルエチルのようなアラルキル基が例示される。オルガノ置換基はメチルであることが好ましい。所望するのであれば、いくつかのオルガノ置換基は同一であってもよいし、異なってもよい。シロキサン樹脂は、さらに、上述したようなオルガノアルケニルシロキサン（例えばビニルまたはヘキセニルを含んだポリジオルガノシロキサンポリマーあるいはコポリマー）で希釈してもよい。高剥離添加剤は、好ましくは、４０から７０重量部のビニル官能基含有ＭＱ樹脂と、３０から６０重量部のオルガノアルケニルシロキサンポリマーとを含む。成分（ｉ）＋（ｉｉ）１００重量部につき、１から９９重量部の高剥離添加剤を、本発明の無溶剤シリコーン剥離コーティング（Ａ）中に用いてもよい。好ましくは、１から１０重量部の高剥離添加剤を使用する。

【００２６】

無溶剤シリコーンコーティング組成物（Ａ）は、さらに、白金族金属により触媒されるオルガノケイ素組成物に一般的に使用されるあらゆる任意成分、例えば補強充填剤および増量充填剤、脂肪族不飽和を含まない炭化水素およびハロゲン化炭化水素、着色剤、安定剤、接着調節剤、接着－剥離調節剤を含んでもよい。

【００２７】

スパチュラ、ドラムローラ、機械攪拌機、３ロールミル、シグマブレードミキサ、パン生地ミキサ、および２ロールミルのようなあらゆる適切な混合手段を使用して、成分（ｉ）～（ｉｖ）、およびあらゆる任意成分を一緒に混合できる。成分（Ａ）の無溶剤シリコーン剥離コーティングは、成分（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）、（ｉｖ）、およびあらゆる任意成分をいずれかの順序で均質混合することにより調製できる。成分（ｉ）～（ｉｖ）、およびあらゆる任意成分を混合する順序は重要ではないが、成分（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｖ）、およびあらゆる任意成分があるところに、成分（ｉｉｉ）の白金族金属含有触媒を混合するのが好ましい。予備混合工程として成分（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｖ）、およびあらゆる任意成分を混合し、続いて触媒（ｉｉｉ）を追加すると非常に好ましい。成分（ｉ）～（ｉｖ）、およびあらゆる任意成分は室温（２０～２５℃）で混合してもよいし、室温以上の温度、例えば２００℃以下の温度に加熱してもよいが、成分（ｉ）～（ｉｖ）

、およびあらゆる任意成分を加熱する場合、５０℃から１２０℃までの温度に加熱することが好ましい。

【００２８】

成分（Ａ）は、また、当業界で公知である放射線硬化性シリコーンコーティング組成物、例えばＵＶ（紫外線）あるいはＥＢ（電子ビーム）硬化性シリコーンコーティング、のいずれでもよい。これら放射線硬化性シリコーンコーティング組成物は、一般に、（ｉ）エポキシ基、ビニルエーテル基、アクリルアミド基、またはアクリレート基から選択される少なくとも２つの基を有するオルガノケイ素化合物と、（ｉｉ）開始剤とを含む。好ましくは、オルガノケイ素化合物（ｉ）は、エポキシ含有ポリオルガノシロキサンおよびエポキシ含有オルガノポリシロキサン類からなる群から選択される。

【００２９】

ビニルエーテル含有オルガノポリシロキサン類には、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチルビニルエーテルシロキサンコポリマー、ビニルエーテルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチルビニルエーテ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エーテルシロキサンポリマー、およびビニルエーテ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が例示される。ここで、ビニルエーテル基は、$-Q(OQ)_cOCH=CH_2$と$-QSi(OQOCH=CH2)_{3-m}R_m$からなる群から選択され、Ｑはアルキレン基であり、Ｃは０から１０の値であり、ｍは０から２の値であり、Ｒは一価の炭化水素基である。また、ビニルエーテル含有オルガノポリシロキサンは、３から７００、好ましくは５から３００の重合度を有し、２５℃で５から２５，０００ミリパスカル秒、好ましくは５から１，５００ミリパスカル秒の粘度を有する。また、放射線硬化性シリコーンコーティング中の成分（ｉ）は、２種以上の上述のビニルエーテル含有オルガノポリシロキサン類の組み合わせであってもよい。上記式中、Ｑには、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、フェニレン、トリメチレン、２－メチルトリメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、３－エチルヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン、およびオクタデカメチレンなどのアルキレン基、シクロヘキシレン、フェニレン、およびベンジレンから独立して選択される。また、Ｒには、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オク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脂環基、フェニル、トリル、およびキシリルのようなアリール基、ならびにベンジルおよびフェニルエチルのようなアラルキル基がある。好ましくは、ｃおよびｍは０の値である。

【００３０】

エポキシ含有オルガノポリシロキサンは、少なくとも２つのエポキシ基を含むオルガノポリシロキサンならどれでも可能である。エポキシ含有オルガノポリシロキサンには、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチルエポキシシロキサンコポリマー、エポキシジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチルエポキシ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エポキシシロキサンポリマー、およびエポ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マーが例示される。ここで、エポキシ基には、１，２－エポキシエチル、２，３－エポキシプロピル、３，４－エポキシブチル、５，６－エポキシヘキシル、９，１０－エポキシデシル、グリシドキシメチル、α－グリシドキシエチル、β－グリシドキシエチル、α－グリシドキシプロピル、β－グリシドキシプロピル、γ－グリシドキシプロピル、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル、３－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピル、および３，４－エポキシシクロヘキシルブチルが例示される。ここで、エポキシ含有オルガノポリシロキサンは、３から７００、好ましくは５から３００の重合度を有し、２５℃で５から２５，０００ミリパスカル秒、好ましくは５から１，５００ミリパスカル秒の粘度を有する。放射線硬化性シリコーンコーティング中の成分（ｉ）は、２種以上の上述のエポキシ含有オルガノポリシロキサンの組み合わせであってもよい。

【００３１】

本発明の放射線硬化性コーティング組成物中では、９５から９９．５重量パーセントの放

射線硬化性オルガノケイ素化合物（ｉ）を用いるのが好ましく、９７から９９重量パーセントのこの化合物を用いるのが非常に好ましい。上記重量パーセントとは、放射線硬化性シリコーンコーティング組成物の全重量に基づいたものである。

【００３２】

開始剤（ｉｉ）として適切な化合物には、光開始剤および増感剤が挙げられる。増感剤は、当業界の多数の刊行物に非常に詳しく記載されており、公知の材料のベンゾフェノンのような材料が含まれる。光開始剤には、オニウム塩類、スルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、スルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、ボロン酸のジアリールヨードニウム塩類、およびボロン酸のトリアリールスルホニウム塩類が例示される。

【００３３】

好ましいオニウム塩類は、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロヒ酸塩およびビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩のようなビス－ジアリールヨードニウム塩、ならびにジアルキルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩がある。

【００３４】

好ましいスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類は、ペルフルオロアルキルスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、およびアリールスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類から選択される。好ましいペルフルオロアルキルスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類には、ペルフルオロブタンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、ペルフルオロエタンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、ペルフルオロ－オクタンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、およびトリフルオロメタンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類が含まれる。好ましいアリールスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類には、パラ－トルエンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、ベンゼンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類、および３－ニトロベンゼンスルホン酸のジアリールヨードニウム塩類が含まれる。

【００３５】

好ましいスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類は、ペルフルオロアルキルスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、あるいはアリールスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類から選択される。好ましいペルフルオロアルキルスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類には、ペルフルオロブタンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、ペルフルオロエタンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、ペルフルオロ－オクタンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、およびトリフルオロメタンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類が含まれる。好ましいアリールスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類には、パラ－トルエンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、ベンゼンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類、および３－ニトロベンゼンスルホン酸のトリアリールスルホニウム塩類が含まれる。

【００３６】

好ましいボロン酸のジアリールヨードニウム塩類には、ペルハロアリールボロン酸のジアリールヨードニウム塩類が挙げられ、好ましいボロン酸のトリアリールスルホニウム塩類には、ペルハロアリールボロン酸のトリアリールスルホニウム塩類が挙げられる。

【００３７】

開始剤（ｉｉ）は、本発明の組成物の硬化をもたらす如何なる割合で存在させてもよい。好ましくは、開始剤の量は、組成物の全重量に基づいて０．１から１０重量パーセントであり、放射線硬化性シリコーンコーティング組成物の全重量に基づいて１から５重量パーセントの間で用いることが非常に好ましい。

【００３８】

放射線硬化性シリコーンコーティングは、さらに、光増感剤、充填材、高剥離添加剤、有機ビニルエーテル類のような反応希釈剤、フォトクロミック材料、染料、着色剤、防腐剤、芳香剤のような任意成分を含んでもよく、また他の放射線硬化性化合物を組成物中に含

んでもよい。任意成分が占めるのは、組成物の２５重量部を超えないことが好ましい。

【００３９】

成分（Ｂ）は、（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）の１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、混合することを含む方法によって得られた３００から１５，０００ミリパスカル秒（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物である。このとき、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００とする条件である。

【００４０】

オルガノ水素ケイ素化合物（ａ）は、好ましくは、脂肪族不飽和を含まず、二価基に結合した２つ以上のケイ素原子と、１ケイ素原子当たり平均１から２つのケイ素結合一価基と、１化合物当たり平均少なくとも３つ以上のケイ素結合水素原子とを含む。オルガノ水素ケイ素化合物は、好ましくは、平均３つ以上のケイ素結合水素原子、例えば５、１０、２０、４０、７０、１００以上、を含むオルガノ水素シロキサンである。成分（ａ）として適切なオルガノ水素シロキサン化合物としては、直鎖、分枝、環状、樹脂、およびその組み合わせが挙げられる。

【００４１】

成分（ａ）には、ジオルガノ水素シロキシ末端ポリオルガノ水素シロキサンポリマー、ジオルガノ水素シロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノ水素シロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノ水素シロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリオルガノ水素シロキサンポリマー、およびジオルガノ水素シロキシ末端ポリジオルガノシロキサンポリマーが例示され、各々、２から１０，０００、好ましくは２からから１，０００の重合度を有し、２５℃で０．５から５００，０００ミリパスカル秒、好ましくは０．５から１０，０００ミリパスカル秒の粘度を有する。これらのシロキサン上のオルガノ置換基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、およびデシルのようなアルキル基により例示される１から２０の炭素原子を有する一価の炭化水素基、シクロヘキシルのような脂環基、フェニル、トリル、およびキシリルのようなアリール基、ならびにベンジルおよびフェニルエチルのようなアラルキル基が例示される。オルガノ置換基はメチルであることが好ましい。所望するのであれば、いくつかのオルガノ置換基は同一であってもよいし、異なってもよい。

【００４２】

成分（ａ）としては、ジメチル水素シロキシ末端ポリメチル水素シロキサン－ポリメチル（オルガノ）シロキサンコポリマー、ジメチル水素シロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチル水素シロキサン－ポリメチル（オルガノ）シロキサンターポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチル水素シロキサン－ポリメチル（オルガノ）シロキサンターポリマー、トリメチルシロキシ末端ポリメチル水素シロキサン－ポリメチル（オルガノ）シロキサンコポリマー、およびジメチル水素シロキシ末端ポリメチル（オルガノ）シロキサンコポリマーもまた挙げられ、各々、２から１０，０００、好ましくは２から１，０００の重合度を有し、２５℃で０．５から５００，０００ミリパスカル秒、好ましくは０．５から１０，０００ミリパスカル秒の粘度を有する。これらのシロキサン上の「オルガノ」置換基には、アルキルアリール基、ポリオキシアルキレン基、エポキシ基、ビニルエーテル基、アクリルアミド化合物、アクリレート化合物、イソシアネート化合物、および炭素原子数が２から４０のアルキル基が例示される。アルキルアリール基には、スチリルおよびα－メチルスチリルが例示される。ポリオキシアルキレン基には、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン基、およびポリオキシエチレン－ポリオキシブチレン基が例示される。アル

キル基には、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、－$C_{20}H_{41}$、－$C_{22}H_{45}$、－$C_{24}H_{49}$、－$C_{26}H_{53}$、－$C_{28}H_{57}$、－$C_{30}H_{61}$、－$C_{32}H_{65}$、－$C_{34}H_{69}$、－$C_{36}H_{73}$、－$C_{38}H_{77}$、および－$C_{40}H_{81}$が例示される。

【００４３】

一方、成分（ａ）は、好ましくは、ジメチル水素シロキシ末端ポリジメチルシロキサンポリマー、ジメチル水素シロキシ末端ポリメチル水素シロキサンポリマー、ジメチル水素シロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチル水素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－ポリメチル水素シロキサンコポリマー、あるいはトリメチルシロキシ末端ポリメチル水素シロキサンポリマーから選択され、各々、２から１，０００の重合度を有し、２５℃で０．５から１０，０００ミリパスカル秒の粘度を有する。成分（ａ）は、２種以上の上述のオルガノ水素シロキサン類の組み合わせであってもよい。

【００４４】

成分（ｂ）のアルケニル基には、ビニル、アリル、３－ブテニル、４－ペンテニル、５－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、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、および４，８－ノナジエニルが例示される。

【００４５】

成分（ｂ）には、トリオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、アルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、トリオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、アルケニルジオルガノシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン－ポリオルガノアルケニルシロキサンコポリマー、およびトリオルガノシロキシ末端ポリオルガノアルケニルシロキサンポリマーにより例示されるオルガノアルケニルシロキサンであり、各々、３から３００、好ましくは３から１００の重合度を有し、２５℃で１から１，０００ミリパスカル秒、好ましくは１から２００ミリパスカル秒の粘度を有する。オルガノ置換基には、上記で定義したように、その好ましい形態が含まれる。アルケニル置換基には、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、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、および４，８－ノナジエニルが例示され、ビニルおよび５－ヘキセニルが好ましい。

【００４６】

したがって、成分（ｂ）は、好ましくは、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、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、あるい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から選択され、各々、３から１００の重合度を有し、２５℃で１から２００ミリパスカル秒の粘度を有する。成分（Ｂ）は、２種以上の上述のアルケニルシロキサン類の組み合わせであってもよい。

【００４７】

本発明の組成物中で用いられる成分（ａ）および（ｂ）の量は、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率でいうと、４．６から５００（成分（ａ）のケイ素結合水素原子数：成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が１：４．６から１：５００まで）の比率を提供できるよう十分な量にする必要がある。成分（ａ）のケイ素結合水素原子数：成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比

率（つまりＳｉＨ：ＳｉＶｉ比）は、成分（ａ）のタイプ、量、粘度および重合度、並びに成分（ｂ）のタイプ、量、粘度、および重合度のような要因に依存する。典型的なＳｉＨ：ＳｉＶｉ比には、約１：４．７から約１：５．５、および約１：６から約１：７５が挙げられるが、本発明のシリコーンミスト抑制剤組成物については、ＳｉＨ：Ｖｉ比が、好ましくは１：４．７から１：１００である。

【００４８】

成分（ｃ）は、如何なる白金族金属含有触媒成分が可能である。ここで白金族とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウム、および白金、ならびにその錯体を意味する。好ましい成分（ｃ）は白金含有触媒である。白金含有触媒には、白金金属、シリカゲルあるいは粉末木炭のような担体上に堆積した白金金属、あるいは白金族金属の化合物または錯体が可能である。好ましい白金含有触媒には、６水和物形または無水和物形いずれかの塩化白金酸、およびまたは、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オルガノケイ素化合物に塩化白金酸を反応させることを含む方法によって得られる白金含有触媒が含まれる。好ましくは、触媒（ｃ）は、成分（ａ）＋（ｂ）の１００万重量部毎に、１から２５０重量部提供するのに十分な量で加えられ、成分（ａ）＋（ｂ）１００万重量部毎に、５から１５０重量部の白金が存在する量が非常に好ましい。

【００４９】

シリコーンミスト抑制剤組成物を得る方法は、成分（ａ）、（ｂ）、および（ｃ）を混合している間、あるいは混合した後に、（ｄ）阻害剤を加えることさらに含んでもよい。成分（ｄ）、すなわち、阻害剤は、白金族金属含有触媒の触媒活性を阻害するために用いられる、あるいは用いることのできるものとして公知である何れかの材料が可能である。用語「阻害剤」は、ここでは、成分（ａ）、（ｂ）および（ｃ）、並びに何れかの任意成分の混合物の室温での硬化を抑制し、温度を上げたときの混合物の硬化を妨げない材料を意味し、そこに加えられる時は、組成物の１０重量部未満のような少量である。適切な阻害剤の例には、エチレン性または芳香族性不飽和アミド類、アセチレン化合物、シリル化アセチレン化合物、エチレン性不飽和イソシアネート類、オレフィンシロキサン類、不飽和炭化水素ジエステル類、共役エン－イン（ene-yne）類、ヒドロペルオキシド類、ニトリル類およびジアジリジン類が含まれる。

【００５０】

好ましい阻害剤には、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アルコール類、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アセチレンアルコール類、ジアリルマレイン酸エステル、ジメチルマレイン酸エステル、ジエチルフマル酸エステル、ジアリルフマル酸エステル、およびビス－（メトキシイソプロピル）マレイン酸エステルにより例示される不飽和カルボン酸エステル類、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－イン類、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類、ならびに上述のような共役エン－インと上述のようなビニルシクロシロキサンとの混合物が例示される。

【００５１】

本発明のシリコーンミスト抑制剤組成物中で用いられる阻害剤の量は厳密ではないが、成分（ａ＋ｂ）の１００重量部につき０．０１から１０重量部の阻害剤を使用することが好ましい。

【００５２】
上記成分およびあらゆる任意成分は、任意の温度で混合可能であるが、成分（ａ）～（ｃ）、およびあらゆる任意成分を室温で混合したり、２５℃から１５０℃までの温度に加熱したりするのが好ましい。
【００５３】
スパチュラ、ドラムローラ、機械攪拌機、３ロールミル、シグマブレードミキサ、パン生地ミキサ、および２ロールミルのようなあらゆる適切な混合手段を使用し、成分（ａ）～（ｃ）、およびあらゆる任意成分を一緒に混合できる。成分（ａ）～（ｃ）は、（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、およびあらゆる任意成分を任意の順序で均質混合することにより調製できる。成分（ａ）から（ｃ）およびあらゆる任意成分を混合する順序は重要ではないが、成分（ａ）、（ｂ）、およびあらゆる任意成分があるところに、触媒（ｃ）を混合するのが好ましい。予備混合工程として成分（ａ）、（ｂ）、およびあらゆる任意成分を混合し、続いて触媒（ｃ）を追加すると非常に好ましい。成分（ａ）、（ｂ）、および任意化合物、さらに触媒（ｃ）を混合すると、その結果、反応生成物が形成される。
【００５４】
シリコーンミスト抑制剤組成物、すなわち、成分（Ｂ）は、高速プロセスの間にコーティングのミスト（エアロゾル）を減少させるのに十分な量でシリコーンコーティング組成物中に存在し、ここで、通常の実験により当業者が容易に設定できるものである。０．１から９５重量部の量を無溶剤シリコーンコーティング組成物に加えるのが好ましく、０．１から１０重量部の量でシリコーンミスト抑制剤組成物を加えると非常に好ましい。上記の重量部とは、無溶剤シリコーンコーティング組成物１００重量部に基づいた量である。
【００５５】
成分（Ｂ）、すなわち、シリコーンミスト抑制剤は、分枝度の高いオルガノアルケニルシロキサンポリマーの複合混合物である。ゲル化点に到達することなしに、成分（ａ）のケイ素結合水素基を完全に反応させるために、かなり過剰な量の成分（ｂ）が必要である。したがって、この反応の生成物は、シリコーンエラストマーや、ゲル化点到達を目的としたアルケニルシロキサン類およびオルガノ水素シロキサン類を反応させたゲル組成物とは異なる。本発明の材料は流体のままである必要があり、ゲル化点に達してはならない。出発物質の構造に依るが、最終生成物の粘度は好ましくは３００から１５，０００ミリパスカル秒である。
【００５６】
第２の実施の形態によれば、本発明は、（Ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合アルケニル基を含むオルガノケイ素化合物、および（Ｂ）（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる３００から１５，０００ミリパスカル秒（ｍＰａ．ｓ）（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物を含むシリコーンコーティング組成物に関する。このシリコーンコーティング組成物は任意に（Ｃ）阻害剤を含んでもよい。成分（Ａ）のオルガノケイ素化合物、成分（Ｂ）の液体シリコーンミスト抑制剤、および阻害剤（Ｃ）は、上述したようなものであって、その好ましい態様が含まれている。シリコーンミスト抑制剤組成物は、通常は、０．１から２，０００重量部の量で存在し、シリコーンミスト抑制剤組成物は、０．１から１０の重量部の量で存在するのが非常に好ましい。上記重量部は、成分（Ａ）の１００重量部に基づいたものである。本実施の形態のシリコーンコーティング組成物中で用いられる阻害剤（Ｃ）の量は、成分（Ａ＋Ｂ）の１００重量部当たり０．０１から１重量部の阻害剤が好ましい。
【００５７】

第３の実施の形態では、本発明は、（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる３００から１５，０００ミリパスカル秒（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物を無溶剤シリコーンコーティング組成物に加えることを含む、シリコーンコーティング組成物中のミストを減少させる方法に関する。無溶剤シリコーンコーティング組成物および液体シリコーンミスト抑制剤組成物は、上述したようなものであって、好ましい態様およびその量が含まれる。

【００５８】

第４の実施の形態では、本発明は、硬化コーティングの形成方法に関し、この方法は、（Ｉ）（ａ）１分子当たり少なくとも２つのケイ素結合水素基を含む少なくとも１種のオルガノ水素ケイ素化合物と、（ｂ）１分子当たり少なくとも３つのケイ素結合アルケニル基を含む少なくとも１種のオルガノアルケニルシロキサンと、（ｃ）（ａ）＋（ｂ）１００万重量部につき１から２５０重量部の白金族金属を提供するのに十分な量で存在する白金族金属含有触媒とを、成分（ａ）のケイ素結合水素原子数に対する成分（ｂ）のケイ素結合アルケニル基数の比率が４．６～５００であるという条件で、混合することを含む方法によって得られる３００から１５，０００ミリパスカル秒（１ミリパスカル秒＝１センチポイズ）の粘度を有する液体シリコーンミスト抑制剤組成物を、無溶剤シリコーンコーティング組成物に加える工程と、（ＩＩ）基材の表面上に（Ｉ）から得られる混合物をコーティングする工程と、（ＩＩＩ）コーティングを硬化するのに十分な量の（ｉ）熱または（ｉｉ）化学線（ａｃｔｉｎｉｃ　ｒａｄｉａｔｉｏｎ）から選択されるエネルギー源にコーティングおよび基材を曝す工程とを含む。この方法は、さらに、工程（ＩＩＩ）の後にコーティング上に感圧接着剤を塗布する工程を含んでもよい。無溶剤シリコーンコーティング組成物および液体シリコーンミスト抑制剤組成物は上述したようなものであって、好ましい態様およびその量が含まれる。

【００５９】

化学線とは、紫外線、電子ビーム放射、α線、β線、γ線およびＸ線を意味する。「熱」とは、赤外線、熱風、マイクロ波放射などを意味する。当然のことながら、化学線は、往々にして熱を伴い、これらの２つを組み合わせて使用することは本発明の方法の範囲および精神内である。本発明の好ましい方法において、コーティングプロセスは、塗布、はけ塗り、押出、吹付け、グラビア、キスロールおよびエアナイフによるような当業界で公知のあらゆる適切な方法により達成することができる。

【００６０】

本方法の好ましい態様において、固体基材は、紙、ポリオレフィンフィルム、およびポリオレフィン被覆紙または箔のような可撓性シート材料である。本発明のプロセスによりコーティング可能な他の適切な固体基材には、木材、厚紙および綿のような他のセルロース材料；アルミニウム、銅、スチールおよび銀のような金属材料；ガラスおよび石のようなケイ質材料；並びにポリオレフィン類、ポリアミド類、ポリエステル類、およびポリアクリレート類のような合成ポリマー材料が含まれる。固体基材の形成に関し、可剥性の感圧接着剤用剥離ライナー、布帛もしくは箔のような実質的にシート状のものに形成してもよいし、または実質的に立体に形成してもよい。

【００６１】

シリコーンコーティング組成物を基材上にコーティングした後、これを上述したように加熱および／または化学線で照射し、液体コーティングを硬化させてコーティングを基材に接着させる。

【００６２】

本発明の好ましい態様では、紙、金属箔またはテープストック（tapestock）のような可撓性シート材料を、好ましくは連続式でシリコーンコーティング組成物の薄いコーティングでコーティングし、次に、このコーティングされた材料を加熱および／または照射を施して、コーティングを急速に硬化させる。これによって、その少なくとも１つの表面に接着－剥離コーティングを有するシート状材料を提供できる。続いて、この接着－剥離コーティングを好ましくはインライン方式で感圧接着剤と接触させ、剥がすことが可能な、すなわち剥離性のある接着／コーティング界面を有する製品を形成する。そのような製品の例には、可剥性の裏地を有する接着ラベル、ロール型接着テープ、および可剥性容器（strippable container）内に包装された接着剤が含まれる。感圧接着剤は、公知のアクリル型またはゴム型接着剤のような非シリコーン系接着剤、または過酸化物あるいは白金硬化性のポリジオルガノシロキサン系接着剤のようなシリコーン系接着剤であってもよい。

【００６３】

本発明の方法は、感圧接着剤以外の接着材料にも応用できる。前記接着材料の例には、食品、グラファイト複合材料、アスファルト、およびガムポリマーが含まれる。

【００６４】

本発明のシリコーンミスト抑制剤組成物をシリコーンコーティングに加えるときに、例えば、紙のような基材上にシリコーンコーティングをコーティングし、続いてこのコーティングを熱を用いて基材上で硬化させ、その少なくとも１つの表面に接着剥離コーティングを有するシート状材料を提供できるような高速コーティングプロセスの間に、剥離コーティングによって生じるミストの量を減らすのに有効である。

【００６５】

以下に実施例を示しながら、特許請求の範囲により正確に規定される本発明を更に教示するが、これに限定されるものではない。全ての量（部および百分率）は他に記載がない限り重量により表されている。

【００６６】

以下に記載される「ミストジェネレータ」によって生成されるシリコーンミスト粒子は、いくつかの実施例において、ＱＣＭカスケードインパクタ（QCM Cascade Impactor（登録商標））（モデルＰＣ－２、１０ステージＱＣＭカスケードインパクタ（Model PC-2 Ten Stage QCM Cascade Impactor）カリフォルニア・メジャーメンツ（California Measurements）社（シエラ・マドレ（Sierra Madre）、カリフォルニア））で吸引して、分析した。エアロゾル質量濃度および粒度分布の完全分析は、短い時間（１０秒から１分）内で取った空気サンプルから得た。集めた標準サイズの粒子サンプルは、（粒子が固体の場合）そのままの状態で直接用い、補助的に走査電子顕微鏡法（ＳＥＭ）および他の分析技術を使用して、組成、サイズ、および形（固体粒子のときだけ）といった情報を得た。

【００６７】

この機器は、エアロゾル粒子を０．０５から２５ミクロメータの範囲で１０のサイズに分けるものである。これは、エアロゾルを多く含む空気サンプルを吸引し、粒子を加速させ、一続きになった１０ステージを通過させることによって行われる。各ステージは粒径を順次小さくした慣性インパクタジェット（様々なサイズの孔）を備える。各ジェットの真下には、分離された粒子を集めるインパクタとして用いる圧電性水晶振動子を設けた。空気流がノズルから出ると、それが振動子のまわりで流れるように急激に回転させた。流体中のより大きな粒子は、自身の慣性によって振動子プレートへ向かって移動し続け、そこに衝突する。より小さな粒子は、振動子のまわりの空気の流れにのり、次のステージへと移動する。以降のステージでは、小さな粒子を衝突させるよう設計されたより小さなノズルを備える以外は上記と同様のことが繰り返された。このように、１０ステージで順に小さくなるサイズの粒子を集める。各振動子は水晶振動子微量天秤（ＱＣＭ）の周波数制御素子であり、その表面に粒子が集められるとき、その出力周波数が減少するものである。参照用に同じ振動子を、集めた粒子から保護しつつ検出用振動子に隣接するよう設けた。この振動子は、検出用振動子よりも２ｋＨＺ高く設定された別回路の周波数を制御するものである。ステージの中に設けられた一連の振動子は、周波数においてほぼ一致するもの

とした。
【００６８】
２つのオシレータ間のビート周波数が集められた質量を示す信号となった。１０ステージの各々のＱＣＭの周波数変化をモニタリングして粒度分布を得た。
【００６９】
ＱＣＭカスケードインパクタ（QCM Cascade Impactor（登録商標））から離れた側のステンレス鋼チューブ（直径１／４インチ）の先端を、ミストジェネレータのニップポイントのごく近くに設けた。制御装置の前面パネルの初期化ボタンを押してカスケードインパクタを初期化し、測定を始めた。ミストジェネレータの速度（１，０００、１，５００、あるいは２，０００フィート／分のいずれか）を設定し、サンプルをとる前に１０秒間作動させ、次に、予め決めた期間（１０から３０秒）でインパクタのサンプリングノブを開けた。サンプリング後、ステージの中で粒子を沈降させるために、インパクタをさらに５０秒放置した。前面パネルの「最終」ボタンを押して、各ステージで集めた粒子の量を計算した。ミストの合計量および粒度分布の結果は、シリアルポート経由で接続されたＰＣのＣＲＴおよびコントローラの感熱式プリンタの両方で印刷した。データは、少なくとも、ある速度で３回個別に実施して得られる平均値から得た。個々のデータがばらつき過ぎた場合、さらに２回測定を行い、次に２つの極値（１つは最高値でもう１つは最低値）を捨てて、結果を平均した。
【００７０】
１２インチの前方型ロールコーター上でもテストを行った。５ロール、直径１２インチの生産規模大の前方型ロールコーター上にＱＣＭカスケードインパクタを設け、１，５００フィート／分のライン速度でのミストの生成量を測定した。サンプル捕集用のステンレス鋼チューブ（内径１／４インチ）の先端は、コーターのアプリケータとニッピングローラとのニップポイントから１インチ離れた場所に設けておいた。コーターを１，５００のフィート／分で１０秒間作動させた後、１０秒間ミストサンプルを取った。所定の条件で２から３つのデータポイントを得た後、平均値を出してその結果とした。平均変化は平均値の１５％未満だった。
【００７１】
実施例１～３
以下の実施例１～３において、メチル水素シロキサン（Ａ）およびオルガノアルケニルシロキサン（Ｂ）を２５℃で完全に混合し、触媒（Ｃ）を２５℃で加えて完全に混合した。その後、混合物を所望の反応温度まで上げて、その温度で粘度が安定する（反応Ａ）まで、所定時間十分に混合した。反応が終わると、阻害剤を加えて、触媒の活性を阻害し、生成物を安定化させた。表１は、使用した試薬、反応条件、および最終生成物の粘度をまとめたものである。
【００７２】
表１の説明は以下の通りである。
（Ａ）は、シロキサン鎖上に約８モル％メチル水素部を有し、重合度の総平均が約２４であって、約２０ミリパスカル秒の粘度を有するトリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチル水素シロキサンコポリマーを表す。
【００７３】
（Ｂ－１）は、シロキサン鎖上に約２モル％メチルビニル部を有し、重合度の総平均が約１５０であって、約３７５ミリパスカル秒の粘度を有するジメチルビニ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を表す。
【００７４】
（Ｂ－２）は、シロキサン鎖上に約２．７モル％のメチルビニル部を有し、重合度の総平均が約１５０であって、約３９０ミリパスカル秒の粘度を有する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－ポリメチルヘキセニルシロキサンコポリマーを表す。
【００７５】
（Ｃ）は、塩化白金酸およびジビニルテトラメチルジシロキサンから形成される、０．６

７重量％白金を含む可溶性白金錯体を表す。

【００７６】

（Ｄ）は、ビス（２－メトキシ－１－メチルエチル）マレイン酸エステルを表す。

【００７７】

表２は、これらの材料のミスト抑制効果をまとめたものである。

（ａ）ミストジェネレータのｒｐｍ設定に相当するコーティングライン速度。ミストジェネレータは、２，０００フィート／分を超えるライン速度で作動可能な実験用２－ロールコーターとした。２－ロールコーターは、２つの直径６インチのローラ（ボトムロール：ゴムコーティングしたもの、およびトップロール：クロムコーティングしたもの）、各ロールに一つずつ設けられた計２枚のブレード、および液体供給部を備えるボトムパンを備えたものにした。ゴムコーティングしたボトムロールは、２，０００フィート／分を超えるライン速度を対象とする可変速度モータによって駆動されるようにした。トップロールは、圧力の印加によりボトムロールと連動するニッピングロールとした。ミスト測定は環境に非常に敏感なので、システム全体をフード内に設置し、フードファンの速度を低く保ち、フードの気流の乱れが測定に対して及ぼす影響を最小限に留めた。コートハンガータイプの部品を用いて吸引装置を各ロールの面に取り付け、ミストが測定ポイントを通過するとすぐにミストを一掃するようにした。コーティング液体は、ボタンパンあるいはダムのいずれかから、トップ金属ローラに対するトップブレード上に供給するようにした。ボトムパンから供給する方法は、本明細書中で報告したすべてのデータで用いた。一貫した結果を得るため、トップブレードおよびトップローラの圧力設定をそれぞれ１０および５０ｐｓｉに維持し、また、ボトムブレードは、流入する流体の量を調節するドクターブレードとして用いた。コーターは、ユークリッド・ツール・アンド・マシーンズ社（Euclid Tool and Machines）（ベイシティ、ミシガン州）製のものとした。

【００７８】

（ｂ）ＴＳＩ株式会社製のモデル３２２５のエアロサイザ（Aerosizer）ＤＳＰ器を用いた測定。エアロサイザ器は、セットしたサンプル時間の間、毎分およそ３リットルでこの機器に吸引される空気サンプル中のミスト粒子の総数および粒度分布を測定できるものである。本明細書では、ミスト測定のサンプル時間はすべて３０秒とした。

【００７９】

本実施例では、上述のように準備したシリコーンミスト抑制剤を、以下の表２に示した量でシリコーンコーティングに加えた。シリコーンコーティングは以下の成分を混合して調製した。すなわち、約１３０の平均重合度および約３００ミリパスカル秒の粘度を有する９５．５部のジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン；シロキサン鎖上に約７０モル％メチル水素部を有し、重合度の総平均が約４０である４．５部のトリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン－ポリメチル水素シロキサンコポリマー；および０．１部のビス（２－メトキシ－１－メチルエチル）マレイン酸エステルを混合した。

【００８０】

（ｃ）シリコーンミスト抑制剤を含まない以外は上記のシリコーンコーティングと同じ参照用のコーティングを同じライン速度で行った。

【００８１】

【表１】

表１

実施例の番号	(A)の重量部	(B)の重量部と種類	SiH:SiVi比	(C)の重量部	反応温度／時間	(D)の重量部	最終粘度(mPa.s)
1	7.3	B-1 90.6	1:4.9	1.8	100℃/23時間	0.3	7930
2	6.6	B-1 92.5	1:5.5	0.6	100℃/23時間	0.3	5440
3	6.4	B-2 91.8	1:6.8	1.8	120℃/5分間	0	1860

【００８２】
【表２】

表２

実施例の番号	シリコーンコーティング中のシリコーンミスト抑制剤重量％	ライン速度（ａ）	コントロール（ｃ）に対するミスト粒子（ｂ)の％
1	0.5%	2000フィート/分	36%
	2.0%	2000フィート/分	26%
	5.0%	2000フィート/分	25%
	10.0%	2000フィート/分	19%
2	0.5%	2000フィート/分	35%
	2.0%	2000フィート/分	27%
3	0.5%	2000フィート/分	44%

フロントページの続き

(72)発明者　クラーク、ジョゼフ
アメリカ合衆国、ミシガン州、フリーランド、サウス・セギノー・ロード　４６７９
(72)発明者　ヴァン・ドート、ポール
アメリカ合衆国、ミシガン州、サンフォード、ノース・レイクヴュー・ドライブ　３０５１

審査官　藤原　浩子

(56)参考文献　特開平０８－２０８９８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２１８０３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１２５００４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 183/00-183/16