

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-506508

(P2006-506508A)

(43) 公表日 平成18年2月23日(2006.2.23)

| | | | |
|--------------------|------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) |
| C08G 77/50 | (2006.01) | C O 8 G 77/50 | 4 J O 3 8 |
| C08G 77/38 | (2006.01) | C O 8 G 77/38 | 4 J 2 4 6 |
| C09D 7/12 | (2006.01) | C O 9 D 7/12 | |
| C09D 183/14 | (2006.01) | C O 9 D 183/14 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-553516 (P2004-553516) | (71) 出願人 | 390041542 |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年11月5日 (2003.11.5) | | ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成17年7月13日 (2005.7.13) | | GENERAL ELECTRIC CO |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2003/035183 | | MPANY |
| (87) 国際公開番号 | W02004/046248 | | アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ |
| (87) 国際公開日 | 平成16年6月3日 (2004.6.3) | | クタデイ、リバーロード、1 番 |
| (31) 優先権主張番号 | 10/295,586 | (74) 代理人 | 100093908 |
| (32) 優先日 | 平成14年11月15日 (2002.11.15) | | 弁理士 松本 研一 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100105588 |
| | | | 弁理士 小倉 博 |
| | | (74) 代理人 | 100106541 |
| | | | 弁理士 伊藤 信和 |
| | | (74) 代理人 | 100129779 |
| | | | 弁理士 黒川 俊久 |
| | | 最終頁に続く | |

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

(57) 【要約】

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

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 化合物 A と b) 量 の $\text{CH}_2 = \text{CHR}'\text{CH} = \text{CH}_2$ とのヒドロシリル化反応生成物を含んでなる組成物。

式中、 R' はハロゲン、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価ポリエステル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価ニトリル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価アルキルハライド基及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価ポリエーテル基からなる群から選択される二価基であり、 $b + d + f - g - h - i > 0$ であり、

化合物 A は c) $\text{M}'_g \text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_b \text{D}_c \text{D}'_h \text{D}^{\text{H}}_d \text{T}_e \text{T}'_i \text{T}^{\text{H}}_f$ と d) $(\text{M}_j \text{M}^{\text{V}^i}_k \text{D}_l \text{D}^{\text{V}^i}_m \text{T}_n \text{T}^{\text{V}^i}_o)_p \text{Q})_q$ とのヒドロシリル化反応生成物であり、下付文字 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o 及び p は 0 又は正の数であり、q は 0 でない正の数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$ であり、p は 0.4 ~ 4.0 であり、q は 1 ~ 200 であり、 $(b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o)p)q$ として規定される $\text{M}'_g \text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_b \text{D}_c \text{D}'_h \text{D}^{\text{H}}_d \text{T}_e \text{T}'_i \text{T}^{\text{H}}_f$ と $(\text{M}_j \text{M}^{\text{V}^i}_k \text{D}_l \text{D}^{\text{V}^i}_m \text{T}_n \text{T}^{\text{V}^i}_o)_p \text{Q})_q$ との比は 50.0 ~ 0.01 であり、

化合物 $\text{M}'_g \text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_b \text{D}_c \text{D}'_h \text{D}^{\text{H}}_d \text{T}_e \text{T}'_i \text{T}^{\text{H}}_f$ は e) $\text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_b \text{D}_c \text{D}^{\text{H}}_d \text{T}_e \text{T}^{\text{H}}_f$ と f) 量 の $\text{CH}_2 = \text{CHR}^1$ とのヒドロシリル化反応生成物である。

式中、 $b + d + f - g - h - i > 0$ 、 $1.5 \leq b + d + f \leq 10$ 、 $0 \leq a + b \leq 12$ 、 $0 \leq c + d \leq 1000$ 、 $0 \leq e + f \leq 10$ 、 R^1 はハロゲン、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価ポリエステル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価ニトリル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価アルキルハライド基及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される一価基であり、

$\text{M} = \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{M}^{\text{H}} = \text{HR}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{M}^{\text{V}^i} = \text{R}^{\text{V}^i} \text{R}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{D} = \text{R}^7 \text{R}^8 \text{SiO}_{2/2}$ 、

$\text{D}^{\text{H}} = \text{HR}^9 \text{SiO}_{2/2}$ 、

$\text{D}^{\text{V}^i} = \text{R}^{\text{V}^i} \text{R}^{10} \text{SiO}_{2/2}$ 、

$\text{T} = \text{R}^{11} \text{SiO}_{3/2}$ 、

$\text{T}^{\text{H}} = \text{HSiO}_{3/2}$ 、

$\text{T}^{\text{V}^i} = \text{R}^{\text{V}^i} \text{SiO}_{3/2}$ 、

$\text{Q} = \text{SiO}_{4/2}$ 、

$\text{M}' = (\text{CH}_2 \text{CHR}^1) \text{R}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{D}' = (\text{CH}_2 \text{CHR}^1) \text{R}^9 \text{SiO}_{2/2}$ 、

$\text{T}' = (\text{CH}_2 \text{CHR}^1) \text{SiO}_{3/2}$ 、であり、

各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価炭化水素基から選択され、各 R^{V^i} は独立に $\text{C}_2 \sim \text{C}_{60}$ 一価アルケニル炭化水素基から選択される。

【請求項 2】

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

【請求項 3】

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

10

20

30

40

50

【請求項 4】

R^1 が、 $C_{10} \sim C_{40}$ 一価炭化水素基、 $C_{10} \sim C_{40}$ 一価ポリエステル基、 $C_{10} \sim C_{40}$ 一価ニトリル基、 $C_{10} \sim C_{40}$ 一価アルキルハライド基及び $C_{10} \sim C_{40}$ 一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

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

【請求項 7】

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

【請求項 8】

R^1 がスチリルである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

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

【請求項 10】

各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} が $C_{30} \sim C_{60}$ 一価炭化水素基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価ポリエステル基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価ニトリル基、 $C_{30} \sim C_{60}$ 一価アルキルハライド基及び $C_{30} \sim C_{60}$ 一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 7 記載の組成物。 20

【請求項 11】

可撓性支持体の塗工時のミスト発生を低減するための、a) 化合物 A と b) 量の $CH_2 = CHR'CH = CH_2$ とのヒドロシリル化反応生成物を含んでなる組成物。

式中、 R' はハロゲン、水素、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価ニトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価アルキルハライド基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価ポリエーテル基及びこれらの混合物からなる群から選択される二価基であり、
 $b + d + f - g - h - i > 0$ であり、 30

化合物 A は c) $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ と d) $(M_j M^{V_i}_k D_l D^{V_i}_m T_n T^{V_i}_o)_p Q)_q$ とのヒドロシリル化反応生成物であり、下付文字 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o 及び p は 0 又は正の数であり、q は 0 でない正の数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$ であり、p は 0.4 ~ 4.0 であり、q は 1 ~ 200 であり、 $(b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o)p)q$ として規定される $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ と $(M_j M^{V_i}_k D_l D^{V_i}_m T_n T^{V_i}_o)_p Q)_q$ との比は 50.0 ~ 0.01 であり、

化合物 $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ は e) $M_a M^H_b D_c D^H_d T_e T^H_f$ と f) 量の $CH_2 = CHR^1$ とのヒドロシリル化反応生成物である。 40

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

$M = R^2 R^3 R^4 SiO_{1/2}$ 、

$M^H = HR^5 R^6 SiO_{1/2}$ 、

$M^{V_i} = R^{V_i} R^5 R^6 SiO_{1/2}$ 、

$$D = R^7 R^8 SiO_2 / 2、$$

$$D^H = HR^9 SiO_2 / 2、$$

$$D^{Vi} = R^{Vi} R^{10} SiO_2 / 2、$$

$$T = R^{11} SiO_3 / 2、$$

$$T^H = HSiO_3 / 2、$$

$$T^{Vi} = R^{Vi} SiO_3 / 2、$$

$$Q = SiO_4 / 2、$$

$$M' = (CH_2 CHR^1) R^5 R^6 SiO_1 / 2、$$

$$D' = (CH_2 CHR^1) R^9 SiO_2 / 2、$$

$$T' = (CH_2 CHR^1) SiO_3 / 2、であり、$$

各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立に $C_1 \sim C_{60}$ 一価炭化水素基から選択され、各 R^{Vi} は独立に $C_2 \sim C_{60}$ 一価アルケニル炭化水素基から選択される。

10

【請求項 12】

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

【請求項 13】

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

20

【請求項 14】

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

【請求項 15】

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

30

【請求項 16】

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

【請求項 17】

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

【請求項 18】

R^1 がスチリルである、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 19】

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

40

【請求項 20】

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

【請求項 21】

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

50

【請求項 2 2】

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

【請求項 2 3】

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

【請求項 2 4】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 4 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。 10

【請求項 2 5】

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

【請求項 2 6】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 6 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。 20

【請求項 2 7】

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

【請求項 2 8】

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

【請求項 2 9】

可撓性基材の塗工時のミスト発生を低減する方法であって、基材を塗工するためのコーティング組成物を製造し、該コーティング組成物に請求項 9 記載の組成物を添加することを含んでなる方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、紙その他の高分子材料（繊維又は不織布）のシートのような可撓性材料又は支持体をシリコン組成物で塗工することに関する。本発明は、付加反応、縮合反応、カチオン反応又はラジカル反応で架橋し得る 1 種以上の架橋性ポリオルガノシロキサンを含む液体組成物で可撓性材料又は支持体を塗工することにも関する。本発明は、シリコン組成物（ポリオルガノシロキサン）を可撓性材料又は支持体に塗布する際のミスト発生を低減させる星形枝分れポリオルガノシロキサン（シリコンポリマー）にも関する。可撓性支持体は、紙、厚紙、プラスチックフィルム、金属フィルムなどでよい。具体的な用途として、食品用紙、接着ラベル、接着テープ、シールなどが挙げられる。 40

【背景技術】

【0 0 0 2】

可撓性支持体への液状シリコンの塗工は、通例、非常に高速で連続運転される塗工装置で実施される。通常、かかる塗工装置は、数本のロール（特に圧力ロールと塗工ロール）からなる塗工ヘッドを備えており、かかる塗工ヘッドに、互いに隣接して配置された一連のロールによって架橋性又は非架橋性のシリコン組成物が連続的に供給される。所望の材料からなる塗工すべき可撓性支持体のストリップを圧力ロールと塗工ロールの間に高 50

速で送り、その少なくとも片面を塗工する。シリコンコーティングを架橋しようとする場合には、架橋反応を実施するための装置が塗工ヘッドの下流に配置される。架橋反応を実施するための装置は、例えば、オープン、輻射線（例えば紫外線（UV））エミッター又は電子ビーム（EB）エミッターとすることができる。

【0003】

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

10

【0004】

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

【0005】

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

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、a) 化合物Aとb) 量の $\text{CH}_2 = \text{CHR}'\text{CH} = \text{CH}_2$ とのヒドロシリル化反応生成物を含んでなる組成物を提供するが、式中、R'はハロゲン、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価ポリエステル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価ニトリル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価アルキルハライド基及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 二価ポリエーテル基からなる群から選択される二価基であり、 $b + d + f - g - h - i$ であり、

化合物Aはc) $\text{M}'_g \text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_{b-g} \text{D}_c \text{D}'_h \text{D}^{\text{H}}_{d-h} \text{T}_e \text{T}'_i \text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ とd) $(\text{M}_j \text{M}^{\text{V}}_{i-k} \text{D}_l \text{D}^{\text{V}}_{i-m} \text{T}_n \text{T}^{\text{V}}_{i-o})_p \text{Q})_q$ とのヒドロシリル化反応生成物であり、下付文字a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o及びpは0又は正の数であり、qは0でない正の数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$ であり、pは0.4～4.0であり、qは1～200であり、 $(b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o)p)q$ として規定される $\text{M}'_g \text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_{b-g} \text{D}_c \text{D}'_h \text{D}^{\text{H}}_{d-h} \text{T}_e \text{T}'_i \text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ と $(\text{M}_j \text{M}^{\text{V}}_{i-k} \text{D}_l \text{D}^{\text{V}}_{i-m} \text{T}_n \text{T}^{\text{V}}_{i-o})_p \text{Q})_q$ との比は、50.0～0.01、好ましくは10.0～0.10、さらに好ましくは5.0～0.20、最も好ましくは4.0～0.25であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、

30

化合物 $\text{M}'_g \text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_{b-g} \text{D}_c \text{D}'_h \text{D}^{\text{H}}_{d-h} \text{T}_e \text{T}'_i \text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ はe) $\text{M}_a \text{M}^{\text{H}}_b \text{D}_c \text{D}^{\text{H}}_d \text{T}_e \text{T}^{\text{H}}_f$ とf) 量の $\text{CH}_2 = \text{CHR}^1$ とのヒドロシリル化反応生成物であり、式中、 $a + 1 \leq b + d + f$ 、 $b + d + f - g - h - i > 0$ 、 $1.5 \leq b + d + f \leq 100$ 、 $2 \leq a + b \leq 12$ 、 $0 \leq c + d \leq 1000$ 、 $0 \leq e + f \leq 10$ であり、R¹はハロゲン、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価ポリエステル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価ニトリル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価アルキルハライド基及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{60}$ 一価ポリエーテル基からなる群から選択される一価基であり、

40

$\text{M} = \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{M}^{\text{H}} = \text{HR}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{M}^{\text{V}}_i = \text{R}^{\text{V}}_i \text{R}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$ 、

$\text{D} = \text{R}^7 \text{R}^8 \text{SiO}_2$ 、

$\text{D}^{\text{H}} = \text{HR}^9 \text{SiO}_2$ 、

50

$$D^{Vi} = R^{Vi} R^{10} SiO_2 / 2、$$

$$T = R^{11} SiO_3 / 2、$$

$$T^H = H SiO_3 / 2、$$

$$T^{Vi} = R^{Vi} SiO_3 / 2、$$

$$Q = SiO_4 / 2、$$

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

$$D' = (CH_2 CHR^1) R^9 SiO_2 / 2、$$

$$T' = (CH_2 CHR^1) SiO_3 / 2 \text{ であり、}$$

各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立に $C_1 \sim C_{60}$ 一価炭化水素基から選択され、各 R^{Vi} は独立に $C_2 \sim C_{60}$ 一価アルケニル炭化水素基から選択される。 10

【0007】

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

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の星形枝分れシロキサン化合物は、化合物 A と量の $CH_2 = CHR^1 CH = CH_2$ との反応生成物として製造される。式中、 R^1 はハロゲン、水素、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価ニトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 二価アルキルハライド基及び $C_1 \sim C_{60}$ 二価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される二価基であり、 $a + b + d + f - g - h - i > 0$ である。 20

【0009】

化合物 A は、貴金属ヒドロシリル化反応触媒存在下での $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ と $(M_j M^{Vi}_k D_l D^{Vi}_m T_n T^{Vi}_o)_p Q)_q$ との反応生成物である。

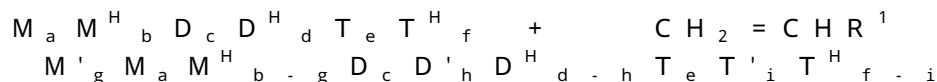
【0010】

式中、下付文字 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o 及び p は 0 又は正の数であり、q は 0 でない正の数であるが、複数の化合物の混合物については各下付文字の平均値は整数とならない可能性が高く、特定の化合物については下付文字は整数であり、 $k + m + o < b + d + f - g - h - i$ であり、p は 0.4 ~ 4.0、好ましくは 0.5 ~ 3.0、さらに好ましくは 0.5 ~ 2.5、最も好ましくは 0.5 ~ 1.5 であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、q は 1 ~ 200、好ましくは 1 ~ 100、さらに好ましくは 1 ~ 75、最も好ましくは 1 ~ 50 であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、ヒドリド含有前駆体とビニル含有前駆体との比は、これらの前駆体の化学量論的下付文字間の数学的關係で規定され、 $(b + d + f - g - h - i) / ((k + m + o)p)q$ は 50.0 ~ 0.01、好ましくは 10.0 ~ 0.10、さらに好ましくは 5.0 ~ 0.20、最も好ましくは 4.0 ~ 0.25 であるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよく、具体的には 3.5 ~ 0.25、3.0 ~ 0.25、2.5 ~ 0.25 及び 2.0 ~ 0.25 の範囲が挙げられる。この関係から、ヒドリド化合物 $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ の反応に利用可能な全ヒドリドは MQ 樹脂 $(M_j M^{Vi}_k D_l D^{Vi}_m T_n T^{Vi}_o)_p Q)_q$ の反応に利用可能な全ビニルに対して化学量論的に過剰となる。 40

【0011】

化合物 $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ は次の反応で得ることができる。

【0012】



式中、 $a + 1 + b + d + f - b + d + f - g - h - i > 0$ であり (下付文字及び化学量 50

論的係数 に関するこれらの数学的限定は、反応に利用可能なケイ素結合水素のモル量に関して、ヒドリド $M_a M^H_b D_c D^H_d T_e T^H_f$ がオレフィン $CH_2 = CHR^1$ のモル量に対して化学量論的に過剰となることを担保するためのものである。)、 $1.5 \leq b + d + f \leq 100$ 、 $2 \leq a + b \leq 12$ 、 $0 \leq c + d \leq 1000$ 、 $0 \leq e + f \leq 10$ であり、 R^1 はハロゲン、水素、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価炭化水素基、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価ポリエステル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価ニトリル基、 $C_1 \sim C_{60}$ 一価アルキルハライド基及び $C_1 \sim C_{60}$ 一価ポリエーテル基並びにこれらの混合物からなる群から選択される一価基であり、

$$M = R^2 R^3 R^4 SiO_{1/2}、$$

$$M^H = HR^5 R^6 SiO_{1/2}、$$

$$M^{Vi} = R^{Vi} R^5 R^6 SiO_{1/2}、$$

$$D = R^7 R^8 SiO_{2/2}、$$

$$D^H = HR^9 SiO_{2/2}、$$

$$D^{Vi} = R^{Vi} R^{10} SiO_{2/2}、$$

$$T = R^{11} SiO_{3/2}、$$

$$T^H = HSiO_{3/2}、$$

$$T^{Vi} = R^{Vi} SiO_{3/2}、$$

$$Q = SiO_{4/2}、$$

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

$$D' = (CH_2 CHR^1) R^9 SiO_{2/2}、$$

$$T' = (CH_2 CHR^1) SiO_{3/2} \text{ であり、}$$

各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立に $C_1 \sim C_{60}$ 一価炭化水素基から選択され、各 R^{Vi} は独立に $C_2 \sim C_{60}$ 一価アルケニル炭化水素基から選択される。($M_j M^{Vi}_k D_l D^{Vi}_m T_n T^{Vi}_o$)_p Q)_q のような M Q 樹脂の製造方法は、米国特許第 5 8 1 7 7 2 9 号、同第 5 3 9 9 6 1 4 号及び同第 2 6 7 6 1 8 2 号に記載されており、それらの開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。「 $C_1 \sim C_{60}$ 」という用語は 1 ~ 60 の炭素原子数をいうが、脂肪族基及び芳香族基（例えばスチリル）を共に包含し、この範囲としては、次の具体的範囲：15 ~ 60、30 ~ 60、45 ~ 60、1 ~ 15、1 ~ 30、1 ~ 45、10 ~ 30、10 ~ 40、10 ~ 50 が挙げられるが、これらの間のいかなる範囲にあってもよい。

【0013】

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

【0014】

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

【0015】

このヒドロシリル化反応には様々な貴金属触媒が知られており、かかる触媒を本発明の反応に使用することができる。光学的透明性が要求される場合、好ましい触媒は反応混合物に可溶性の触媒である。「貴金属」に関して、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 及び Pt が貴金属と定義され、水素化活性をもつことが知られている Ni も定義に含まれる。好ましくは、触媒は白金化合物であり、白金化合物は、米国特許第 3 1 5 9 6 0 1 号に記載されているような式 ($PtCl_2$ オレフィン) 及び H ($PtCl_3$ オレフィン) のものから選択することができ、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。上記 2

10

20

30

40

50

つの式に示すオレフィンはあるタイプのオレフィンでよいが、好ましくは炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニレン、炭素原子数 5 ~ 7 のシクロアルケニレン又はスチレンである。上記の式で利用できるオレフィンの具体例には、エチレン、プロピレン、ブチレンの各種異性体、オクチレン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘブテンなどがある。

【0016】

本発明の組成物で利用できる別の白金含有材料は、米国特許第 3 1 5 9 6 6 2 号に記載されている塩化白金のシクロプロパン錯体であり、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0017】

さらに、白金含有材料は、米国特許第 3 2 2 0 9 7 2 号（その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。）に記載されているような、クロロ白金酸と白金 1 g 当たり 2 モル以下のアルコール、エーテル、アルデヒド及びこれらの混合物から選択される成分とから形成される錯体であってもよい。

【0018】

液体射出成形組成物での使用に好ましい触媒は、Karstedt の米国特許第 3 7 1 5 3 3 4 号、同第 3 7 7 5 4 5 2 号及び同第 3 8 1 4 7 3 0 号に記載されている。当技術に関する背景は、J. L. Spier, "Homogeneous Catalysis of Hydrosilylation by Transition Metals" in *Advances in Organometallic Chemistry*, volume 17, pp. 407 - 447, F. G. A. Stone 及び R. West 編、Academic Press 刊 (New York, 1979) にみられる。白金触媒の有効量は当業者が簡単に求めることができる。一般に、ヒドロシリル化反応に対する有効量はオルガノポリシロキサン組成物全体の約 0.1 ~ 50 ppm であり、この範囲内のいかなる範囲にあってもよい。

【実施例】

【0019】

5.96 g (0.025 モル) の C_{16-18} - オレフィンを 300 g (0.031 モル) のシリルヒドリド末端ポリジメチルシロキサン及び 5 ppm の Pt (Karstedt 触媒として添加) と混合した。反応混合物を 95 ° で約 4 時間加熱撹拌して、オレフィンをシロキサンポリマーに付加させた。残留 SiH の定量化学分析で、オレフィンのシロキサンへの付加で所望量の水素が消費されたことを確認した。

【0020】

上記第一反応の生成物に 1.94 g (0.0023 モル) の $((M^{Vi})_2Q)_4$ 樹脂を添加した。246 g の Isopar C を反応の溶剤として添加した。さらに 5 ppm の Pt を Karstedt 触媒として加え、反応混合物を 95 ° で約 4 時間加熱撹拌した。定量化学分析で、ビニル官能基とヒドリド官能基が所望の程度まで反応したことを確認した。

【0021】

0.132 g (0.0017 モル) の 1,5 - ヘキサジエンを 62 g の Isopar C で希釈し、上記の反応混合物に添加した。反応混合物を 80 ~ 85 ° に 4 時間加熱した。混合物の粘度が 70000 cps 以上に上昇し、連鎖延長反応が起きていることを示唆していた。0.039 g のアルキルアミンを添加し、混合物を 1 時間撹拌した。308 g のビニル末端ポリジメチルシロキサン (約 250 cps) を添加し、溶液から Isopar C をストリッピングした。得られた生成物を次のミスト防止化合物としての試験に用いた。

【0022】

互いに接触し、紙塗工装置での塗工をシミュレートした制御された測定速度で回転する 2 つのゴム被覆ホイールからなる実験室試験機器を用いて、例 10 の化合物のミスト防止性能を検証した。試験すべき対照溶液又は材料を小形貯蔵容器から、一定レベルの材料を保持するスポンジに供給し、次いで片方のホイールに供給した。両ホイールの回転に伴っ

10

20

30

40

50

て、緩く接触した表面からミストが発生する。DustTrack Aerosol Monitorを用いてミストを測定した。以下の表1に示す結果は、例10のミスト防止添加剤の添加によって、塗工プロセスで発生するミストが格段に減少することを実証している。

【0023】

【表1】

表I ミスト防止結果

ミスト防止結果

| | 対照シリコーン | シリコーン / ミスト防止添加剤 |
|------|------------|------------------|
| RPM | ミスト防止添加剤なし | 2% 例10 |
| 1770 | 1.35* | 1.19 |
| 3300 | 11.6 | 4.73 |
| 4000 | 38.8 | 5.52 |

* DustTrack Monitorで測定したミスト値 (mg/m³)

【0024】

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

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/35183

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L83/04 C08677/442 C09D183/04 | | |
|--|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D D21H C08G C08L | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 01/98418 A (DOW CORNING) 27 December 2001 (2001-12-27) page 11, line 20 - line 28 page 16, line 10 - line 11 | 1-29 |
| A,P | EP 1 323 768 A (WACKER) 2 July 2003 (2003-07-02) claim 1 | 1 |
| A | EP 0 652 257 A (DOW CORNING) 10 May 1995 (1995-05-10) page 4, line 23; claim 1 | 1 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 29 April 2004 | | 14/05/2004 |
| Name and address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer |
| | | Lentz, J.C. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/35183

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0198418 | A | 27-12-2001 | US 6489407 B1 | 03-12-2002 |
| | | | AU 7525501 A | 02-01-2002 |
| | | | CA 2413144 A1 | 27-12-2001 |
| | | | CN 1441832 T | 10-09-2003 |
| | | | EP 1294819 A2 | 26-03-2003 |
| | | | JP 2004501262 T | 15-01-2004 |
| | | | WO 0198418 A2 | 27-12-2001 |
| | | | US 2003120000 A1 | 26-06-2003 |
| EP 1323768 | A | 02-07-2003 | DE 10161334 A1 | 17-07-2003 |
| | | | CN 1425724 A | 25-06-2003 |
| | | | EP 1323768 A1 | 02-07-2003 |
| | | | JP 2003226840 A | 15-08-2003 |
| | | | PL 357489 A1 | 16-06-2003 |
| | | | US 2003134043 A1 | 17-07-2003 |
| EP 0652257 | A | 10-05-1995 | CA 2134725 A1 | 06-05-1995 |
| | | | EP 0652257 A2 | 10-05-1995 |
| | | | FI 945213 A | 06-05-1995 |
| | | | JP 7188562 A | 25-07-1995 |
| | | | US 5468816 A | 21-11-1995 |

フロントページの続き

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

(72)発明者 キルガー, ジョン・アルフレッド

アメリカ合衆国、1 2 0 6 5、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ロイヤル・オーク・ドライ
ブ、1 8 番

(72)発明者 クア, エドウィン・シー

アメリカ合衆国、1 2 0 6 5、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ウォルナット・ドライブ、
5 0 1 番

(72)発明者 カミングス, ジョン・エイ

アメリカ合衆国、1 2 8 3 1、ニューヨーク州、ガンスヴォート、ヤンデル・ヤード、8 番

F ターム(参考) 4J038 DL032 DL162 KA02 NA06

4J246 AA03 AA19 AB14 BA340 BB02X BB020 BB021 BB13X BB130 CA01U
CA01X CA010 CA230 CA24X FA221 FA222 FA372 FA432 FB211 FC161
GA04 GC06 HA22