

(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2018-538372

(P2018-538372A)

(43) 公表日 平成30年12月27日(2018.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/06 (2006.01)	CO8L 83/06	4J002
CO9D 183/06 (2006.01)	CO9D 183/06	4J038
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2018-515767 (P2018-515767)	(71) 出願人	507421304 エルケム・シリコンズ・フランス・エス アエス ELKEM SILICONES France SAS フランス国、エフー69003・リヨン、 アブニユ・ジヨルジュ・ポンビドー・21
(86) (22) 出願日	平成28年9月22日 (2016.9.22)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成30年5月28日 (2018.5.28)	(72) 発明者	ミシェル・フェデ フランス国69100ビルールバンヌ、リ ュ・アナートル・フランス、68
(86) 国際出願番号	PCT/FR2016/000145	(72) 発明者	ジョン・ホワイト フランス国69620レトラ、ル・フレー ヌ、11
(87) 国際公開番号	W02017/051084		
(87) 国際公開日	平成29年3月30日 (2017.3.30)		
(31) 優先権主張番号	1501991		
(32) 優先日	平成27年9月25日 (2015.9.25)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可撓性基材用の不粘着性コーティングを製造するための架橋性シリコン組成物及びこの組成物に含有される付着促進用添加剤

(57) 【要約】

本発明の分野は、特に可撓性支持体（例えば紙や類似のものから作られたもの及び天然又は合成ポリマーフィルム等の形のもの）用の非粘着性且つ撥水性のコーティング又はフィルムを形成させるために用いることができる、架橋し得る又は架橋したシリコン組成物の分野である。これらの組成物は、SiH単位含有架橋用オルガノポリシロキサン及び不飽和オルガノポリシロキサン（好ましくはビニルオルガノポリシロキサン）（白金の存在下で付加反応によって架橋剤と反応して可撓性基材上に不粘着性の架橋したコーティングを形成することができるもの）、並びに少なくとも1種の架橋用且つ付着促進用添加剤Xを含むタイプのものである。目指す目的は、有利には溶剤フリーであり、即座に架橋して可撓性基材用の不粘着性且つ撥水性のコーティングになることができ、非常に良好な品質、特に基材に対する付着性/接着性及び不粘着性プロファイル（これは特に付着促進用添加剤からもたらされる）の点で非常に良好な品質をもたらす、新規の液状シリコンコーティング組成物を提供することである。

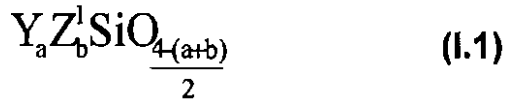
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

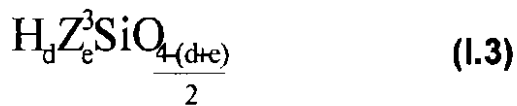
重付加によって架橋又は硬化可能なシリコーンベース B を含むシリコーン組成物 A であって、

下記の式を有するシロキシル単位 (I. 1) ~ (I. 3) を含みしかし式 (I. 4) の単位を含まない線状オルガノポリシロキサンである少なくとも 1 種の添加剤 X :

【化 1】



10



【化 2】



20

(ここで、

a は 1 であり、b は 1 又は 2 であり、

d は 1 であり、e は 1 又は 2 であり、

記号 Y は、2 ~ 20 個の炭素原子及びエポキシ官能基を随意に酸素原子等の 1 個以上のヘテロ原子と共に有する炭化水素系基を含む基を表し、好ましくは記号 Y はアルキルグリシジルエーテル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルキル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルケニル及びカルボン酸グリシジルエステル基より成る基から選択され、

30

記号 Z¹、Z²及び Z³は同一であっても異なってもよく、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

を含み、但し、

該添加剤 X は、1 分子当たりに、エポキシ官能性の炭化水素系基を有するシロキシル単位 (I. 1) を少なくとも 2 個、ヒドロシロキシル基を有するシロキシル単位 (I. 3) を少なくとも 3 個含み、且つシロキシル単位の総数 N が 7 ~ 30 の範囲であり、

該添加剤 X は、添加剤 X 100 g 当たり 0.2 モル以上のシロキシル単位 (I. 1) 含有率を有する：

40

ことを条件とする：

ことを特徴とする、前記シリコーン組成物 A。

【請求項 2】

前記添加剤 X が、該添加剤 X 100 g 当たり 0.2 モル以上のシロキシル単位 (I. 1) 含有率及び該添加剤 X 100 g 当たり 0.3 モル以上のシロキシル単位 (I. 3) 含有率を有する、請求項 1 に記載のシリコーン組成物 A。

【請求項 3】

前記添加剤 X のシロキシル単位 (I. 1) の数 N₁ 及びシロキシル単位 (I. 3) の数 N₃ が次の条件：

50

- ・ 2 N 1 1 0、好ましくは 3 N 1 7、及び
- ・ 3 N 3 2 0、好ましくは 5 N 3 2 0

を満たす、請求項 1 に記載のシリコン組成物 A。

【請求項 4】

前記添加剤 X のシロキシル単位の総数 N が 7 ~ 25 の範囲（境界を含む）、さらにより一層好ましくは 7 ~ 15 の範囲である、請求項 1 に記載のシリコン組成物 A。

【請求項 5】

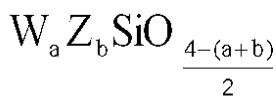
前記添加剤 X の含有量が組成物 A 総重量に対して 0.3 ~ 10 重量% の範囲、好ましくは 0.3 ~ 7 重量% の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載のシリコン組成物 A。

【請求項 6】

前記シリコンベース B が、

(A) 次式：

【化 3】



(I.5)

(ここで、

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり、

W は独立して、アルケニル基、好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有するもの、さらにより一層好ましくはビニル又はアリル基を表し、

Z は独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基より成る群から選択され、より一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

を有するシロキシル単位 (I.5) を少なくとも 2 個含む少なくとも 1 種のアルケニル化オルガノポリシロキサン E、

(B) 随意としての、ケイ素に結合した水素原子を 1 分子当たり少なくとも 3 個含む少なくとも 1 種の架橋用シリコンオイル D、

(C) 少なくとも 1 種の重付加触媒 F (好ましくは白金族に属する少なくとも 1 種の金属の化合物)、

(D) 随意としての、1 種以上の架橋抑制剤 G、

(E) 随意としての、粘着性調整剤系 H、

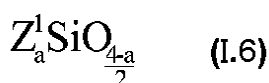
(F) 随意としての、1 種以上の希釈剤 I、

(G) 随意としての、1 種以上のミスティング防止用添加剤 J、

(H) 随意としての、1 種以上のオルガノポリシロキサン樹脂 K、及び

(I) 随意としての、1 種以上の、次式：

【化 4】



(ここで、

a は 0、1、2 又は 3 であり、

Z¹ は独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

10

20

30

40

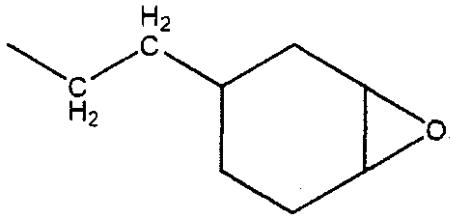
50

のシロキシル単位 (I . 6) から成る非官能化オルガノポリシロキサン L
を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のシリコン組成物 A。

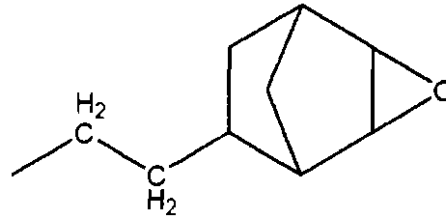
【請求項 7】

前記添加剤 X のシロキシル単位 (I . 1) 中の Y が下記の式：

【化 5】

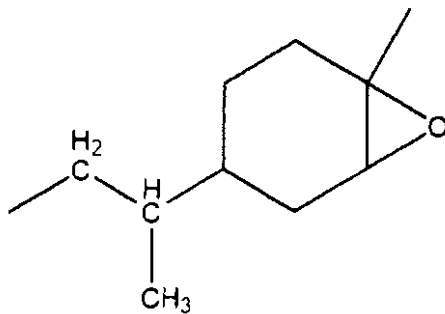


(R-1)

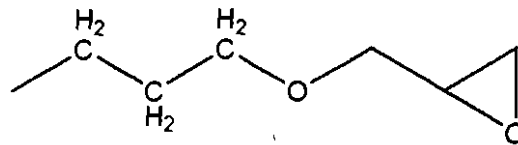


(R-2)

10

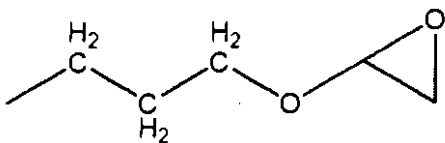


(R-3)

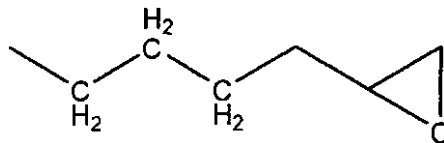


(R-4)

20



(R-5)



(R-6)

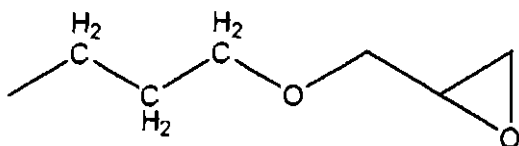
30

を有する基 (R - 1) ~ (R - 6) より成る群から選択されることを特徴とする、請求項
1 に記載のシリコン組成物 A。

【請求項 8】

前記添加剤 X のシロキシル単位 (I . 1) 中の Y が下記の式：

【化 6】



(R-4)

40

50

を有する基 (R - 4) であることを特徴とする、請求項 1 に記載のシリコーン組成物 A。

【請求項 9】

構成成分の量が、モル比 [Si H] / [Si アルケニル]

(ここで、

- ・ [Si H] はケイ素に結合した水素原子を含むシロキシル単位の総モル数であり、
- ・ [Si アルケニル] はケイ素に結合したアルケニル基を含むシロキシル単位の総モル数である)

が 1 ~ 7 の範囲、好ましくは 1 ~ 5 の範囲となるような量である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のシリコーン組成物 A。

【請求項 10】

前記添加剤 X が 10 ~ 700 mPa · s の範囲、好ましくは 15 ~ 300 mPa · s の範囲の 25 における動的粘度を有する、請求項 1 に記載のシリコーン組成物 A。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のシリコーン組成物 A を架橋及び / 又は硬化させることによって得ることができる。シリコーンエラストマー。

【請求項 12】

支持体上に撥水性剥離コーティングを製造するための方法であって、この支持体の少なくとも 1 つの上に請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のシリコーン組成物 A の少なくとも 1 つの層を塗布し、この層を (好ましくは熱活性化することによって) 架橋させることから成ることを特徴とする、前記方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法に従って、又は請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のシリコーン組成物 A から、得られる少なくとも 1 つの撥水性剥離コーティングを含むことを特徴とする支持体。

【請求項 14】

紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリエステルタイプのポリマーフィルム及び自己粘着性又は感圧粘着性エレメントの粘着面を保護するためのポリマーフィルムより成る群から選択される可撓性支持体であることを特徴とする、請求項 13 に記載の支持体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は、特に可撓性支持体 (例えば紙や類似のものから作られたもの及び天然又は合成ポリマーフィルムの形のもの) 用の撥水性且つ剥離性 (anti-adhe'rent) (不粘着性) のコーティング又はフィルムを形成させるために用いることができる、架橋し得る (「架橋性」と言う) 又は架橋したシリコーン組成物の分野である。

【背景技術】

【0002】

これらの硬化可能なシリコーン剥離組成物は、これらの支持体上に可逆的に積層された粘着性材料の除去を容易にするために、かかる支持体上に適用される。

【0003】

これらの液状シリコーン組成物は、非常に高速 (例えば 600 m / 分) で動作させるロールを含む工業用コーティング装置を用いて支持体フィルムに適用される。これらの非常に高速のコーティング操作においては、もちろん、液状シリコーンコーティング組成物の粘度を綿密にコーティング操作条件に適合させなければならない。

【0004】

実際上は、剥離性シリコーンの塗布速度は、0.1 ~ 2 g / m² の範囲、好ましくは 0.3 ~ 1 g / m² の範囲であり、これは μm の桁の厚さに相当する。ひとたび可撓性支持体に適用されたら、シリコーン組成物は架橋して固体状の撥水性且つ / 又は剥離性シリコーンコーティング (例えばエラストマー) を形成する。

10

20

30

40

50

【0005】

非常に高速の工業的コーティング速度の場合には、適切な架橋をもたらすために架橋速度は極めて迅速でなければならず、即ちシリコン剥離フィルムは、できるだけうまくそれらの剥離機能を発揮することができ且つ所望の機械的品質を有することができるのに十分に架橋しなければならない。シリコン剥離コーティングの架橋の品質の評価は、特に、架橋していない抽出可能な化合物の分析によって行うことができ、その量はできるだけ少なくなければならない。例えば、抽出可能な化合物の量は、通常の工業的架橋条件下において、5%未満であるのが好ましい。

【0006】

シリコンコーティングの外側自由面の不粘着性は、シリコン剥離フィルムでコーティングされた支持体上に置かれることが予定される構成要素についての剥離力で表され、これは弱く且つ制御されていなければならない。通常、この構成要素は、同じ種類のラベル又はテープの粘着面であることができる。

10

【0007】

かくして、この弱く且つ制御された不粘着性に加えて、その支持体上のシリコンコーティングの粘着性は、非常に強くなければならない。この粘着性は、例えば「ラブオフ (rub-off) (擦り取り)」技術試験を用いて評価される。この試験は、コーティングの表面を指で擦り、コーティングに傷ができるまでに擦った回数を数えることから成る。

【0008】

これらのシリコンコーティング組成物であってヒドロシリル化 (例えば Si-H / Si-Vi) によって架橋させることができるものは、工業用コーティング機においてコーティング浴の形にある時に、周囲温度においてできるだけ長い可使用寿命を有することも重要である。

20

【0009】

シリコン剥離フィルムでコーティングされる可撓性支持体は、例えば以下のものであることができる：

- ・紙又はポリオレフィン (ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリプロピレン若しくはポリエチレン) タイプ若しくはポリエステル (ポリエチレンテレフタレート PET) タイプのポリマーフィルム；
- ・内側面が感圧接着剤の層でコーティングされ、外側面がシリコン剥離コーティングを含む粘着テープ；或は
- ・自己粘着性又は感圧粘着性の構成要素の粘着面を保護するためのポリマーフィルム。

30

【0010】

取扱いの安全性及び毒性という明らかな理由で、本発明は溶剤フリーのシリコン組成物に関するものであるのが有利である。

【0011】

この局面の他に、費用上の観点から、これらの溶剤フリーであるのが有利なシリコンコーティング組成物は、可撓性紙支持体に適した標準的な工業用コーティング装置に対して用いることができることが好ましい。これは、取扱いを容易にするため、良好なコーティング品質を有するため、及び非常に速い工業的コーティング速度において発現するミスト形成 (ミスティング) の問題を低減させるために、この組成物が比較的 low 粘度 (例えば 1000 mPa·s 以下) を有することを想定する。

40

【0012】

液状シリコンコーティング組成物の配合のために考慮すべきである別の要件は、ラベル用のライナーとして有用なポリマー (特に PET のようなポリエステル) 製の可撓性支持体を巻きつけたりほどいたりする操作を容易にするために、架橋したシリコンエラストマーコーティングの摩擦係数が制御可能であるべきであるということである。

【0013】

この用途にとっては、エラストマーシリコンコーティングが、滑らかな外観や支持体の透明性又は機械的特性に悪影響を及ぼさないことが重要である。滑らかな外観及び機械

50

的特性は、非常に高速で高精度で剥がすために必要である。透明性は、光学検出器を用いてフィルムの一貫性を非常に高速で検査するために、望ましい。

【0014】

剥離コーティングにおいては、剥離力の制御が重要である。有利には、この制御は低速及び高速において有効であるべきである。低速における剥離力と高速における剥離力との間の釣り合いは通常、剥離性プロファイルと称される。

【0015】

上に挙げた特性の他に、すべての支持体について、支持体上のシリコンコーティングの粘着又は付着（耐摩耗性によって測られる）が最適なものであり且つ経時持続性であることが、一番最初に望まれることであり、これはラベル用の接着剤が存在する場合にも同じである。

10

【0016】

そこで、本発明の範疇において特に興味が集まっているのは、シリコンコーティング組成物の架橋速度、及び高温多湿条件（例えば50、相対湿度70%）に付された時でさえ支持体上へのシリコンコーティングの粘着又は付着が最適化できること、である。

【0017】

欧州特許公開第1594693号公報には、付着促進用添加剤として少なくとも1つのエポキシ単位又は無水カルボン酸単位と少なくとも1つのSiH単位とを有するオルガノポリシロキサンを含み、紙又はポリマー支持体上への改善された接着性を有するシリコン剥離組成物が記載されている。欧州特許公開第2563870号公報には、エポキシ官能性単位及びSiH単位を含み付着促進用添加剤（単に付着用添加剤とも言う）であって、付着用添加剤1g当たり100ミリモル以下のエポキシ単位含有量を特徴とするものが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】欧州特許公開第1594693号公報

【特許文献2】欧州特許公開第2563870号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0019】

鎖中に存在するすべてのシロキシル単位がエポキシ単位又はSiH単位を有する線状オルガノポリシロキサンを付着用添加剤として用いることによって、ラベルの接着剤が存在する場合にさえ、支持体へのシリコンコーティングの最良の付着が、高められた経時安定性と共に、可能になるということが、ここに見出された。

【0020】

この意味で、本発明の本質的な目的は、即座に架橋して可撓性支持体用の剥離性且つ/又は撥水性コーティングになることができる新規の液状シリコンコーティング組成物であって、有利には溶剤フリーであり、得られる架橋したシリコンコーティングが（特に支持体に対する付着/粘着及び剥離プロファイルに関して）非常に良好な品質を有し、しかも非常に良好な経時安定性をも有するものを提供することにある。

40

【0021】

本発明の別の本質的な目的は、改良型付着促進剤が添加された新規の液状シリコンコーティング組成物であって、有利には溶剤フリーであり、迅速に架橋して紙やポリオレフィンタイプ（ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリプロピレン若しくはポリエチレン）又はポリエステルタイプ（ポリエチレンテレフタレートPET）のポリマーフィルム等の可撓性支持体用の剥離性且つ/又は撥水性コーティングになり、しかも触媒濃度を低くすることもできるものを提供することにある。

【0022】

本発明の別の本質的な目的は、改良型付着促進剤を添加された新規の液状シリコンコ

50

ーティング組成物であって、可撓性支持体上に次の特徴を有する架橋したコーティングを製造することを可能にするものを提供することにある：

- ・一方で、コーティングの好適な機械的特性及び粘着特性を得るのに十分な架橋；
- ・他方で、剥離特性の良好な持続のための、低い抽出可能化合物含有量（これは、これらの複合物から得られる粘着性ラベルの調製及び使用のために特に好ましい）。

【0023】

本発明の別の本質的な目的は、改良型付着促進剤を添加され、架橋して可撓性支持体用の剥離性且つ／又は撥水性コーティングになることができる新規の液状シリコンコーティング組成物であって、有利には溶剤フリーであり、周囲温度において長い浴寿命を有し、しかも前記架橋が中庸温度において素早く達成されるものを提供することにある。

10

【0024】

本発明の別の本質的な目的は、改良型付着促進剤を添加され、架橋して可撓性支持体用の剥離性且つ／又は撥水性コーティングになることができる新規の液状シリコンコーティング組成物であって、調製するのが容易であり且つ高価ではないものを提供することにある。

【0025】

本発明の別の本質的な目的は、可撓性支持体（例えば紙やポリマー）上に撥水性の剥離コーティングを製造するための新規の方法であって、ミスティングなしでの高速コーティングに適合する粘度を有し且つ有利には溶剤フリーである出発組成物を用いて実施され、該コーティングが特に付着促進用添加剤のおかげで改善された付着特性を有しつつ、さら

20

【0026】

本発明の別の本質的な目的は、任意の支持体（例えば紙やポリマー）に適用される架橋／硬化した撥水性シリコン剥離コーティングの付着性（即ち耐摩擦性）を高めるための新規の方法であって、前記コーティングが、重付加によって架橋／硬化することができ且つ改良型の有効な粘着促進用添加剤を含むシリコン組成物から得られるものである、前記方法を提供することにある。

【0027】

本発明の別の本質的な目的は、重付加によって架橋／硬化したシリコン組成物をベースとし、付着性、剥離力プロファイルの制御、硬度（抽出可能化合物の％）及び適切な摩擦係数の点で優れた特性を有する少なくとも1つの撥水性剥離コーティングを有する新規の可撓性支持体（例えば紙やポリマー）を、有利には溶剤フリーであり且つミスティングなしでの高速コーティングに適合する粘度を有する出発組成物から出発して、提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

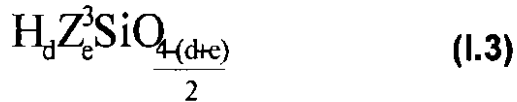
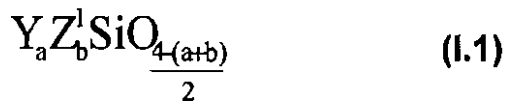
【0028】

これらの目的及び他の目的は、本発明によって達成される。本発明は、まず最初に、重付加によって架橋又は硬化可能なシリコンベースBを含むシリコン組成物Aであって、

40

下記の式を有するシロキシル単位（I. 1）～（I. 3）を含みしかし式（I. 4）の単位を含まない線状オルガノポリシロキサンである少なくとも1種の添加剤X：

【化 1】



10

【化 2】



(ここで、

a は 1 であり、b は 1 又は 2 であり、

d は 1 であり、e は 1 又は 2 であり、

20

記号 Y は、2 ~ 20 個の炭素原子及びエポキシ官能基を随意に酸素原子等の 1 個以上のヘテロ原子と共に有する炭化水素系基を含む基を表し、好ましくは記号 Y はアルキルグリシジルエーテル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルキル、直鎖状、分岐鎖状又は環状エポキシアルケニル及びカルボン酸グリシジルエステル基より成る基から選択され、

記号 Z¹、Z²及び Z³は同一であっても異なってもよく、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

を含み、但し、

30

・該添加剤 X は、1 分子当たり、エポキシ官能性の炭化水素系基を有する有するシロキシル単位 (I. 1) を少なくとも 2 個、ヒドロシロキシル基を有するシロキシル単位 (I. 3) を少なくとも 3 個含み、且つシロキシル単位の総数 N が 7 ~ 30 の範囲であり；

・該添加剤 X は、添加剤 X 100 g 当たり 0.2 モル以上のシロキシル単位 (I. 1) 含有率を有する；

ことを条件とする；

ことを特徴とする、前記シリコーン組成物 A に関する。

【発明の効果】

【0029】

本発明者らは、鎖中のすべてのシロキシル単位が Si - H 単位 (I - 3) 又は Si エポキシ単位 (I - 1) のいずれかで官能化され且つシロキシル単位の総数 N が 7 ~ 30 の範囲である線状オルガノポリシロキサンである架橋用且つ付着促進用添加剤 X を開発するという功績をあげた。

40

【0030】

この新規の添加剤 X のおかげで、可撓性支持体へのシリコーンコーティングの付着性が改善され、優れた経時付着維持性も得られる。これはラベル用の接着剤 (粘着剤とも言う) が存在する場合にも同じである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

好ましくは、添加剤 X は、アルコキシ、ビニル、ヒドロキシル又はメタクリルオキシ官

50

能基を含有しない。

【0032】

支持体上への付着性は、厳しい湿度及び温度条件下で数週間から数か月の長期間耐えるので、より一層ポジティブであることに注目すべきである。この耐久性は、剥離コーティングが粘着剤、特にアクリル系の粘着剤と接触される時にも観察されるので、より一層注目すべきことである。

【0033】

本発明に従う組成物 A 中の付着用且つ架橋用添加剤 X の使用の 1 つの利点は、50%、相対湿度 70% で少なくとも 21 日間の貯蔵後に優れた耐摩耗性を有する撥水性剥離コーティングを少なくとも 1 つ含む可撓性支持体（例えば紙やポリマー）を得ることが可能になるということである。可撓性支持体上のシリコンコーティングのこの優れた耐摩耗性は、50%、相対湿度 70% で 160 日間の貯蔵の後でも立証されている。

10

【0034】

本発明に従う付着用且つ架橋用添加剤 X の使用の別の利点は、この添加剤 X が優れた反応性を示すこと、及び組成物 A の架橋速度を向上させることである。結果として、良好な反応性及び支持体上へのシリコンコーティングの良好な付着性を維持しつつ、組成物 A 中に用いられる触媒の量を減らすことができる。

【0035】

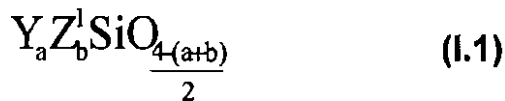
本発明の好ましい態様に従えば、添加剤 X 中のシロキシル単位 (I.1) とシロキシル単位 (I.3) との間のモル比は、0.5 ~ 4 の範囲、好ましくは 0.8 ~ 3.5 の範囲、さらにより一層好ましくは 1 ~ 3.5 の範囲である。

20

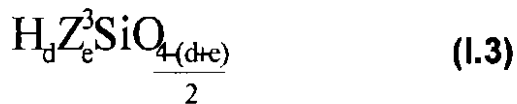
【0036】

1 つの好ましい実施形態に従えば、添加剤 X は、下記の式を有するシロキシル単位 (I.1) ~ (I.3) から選択されるシロキシル単位から成る。

【化 3】



30



(ここで、

a は 1 であり、b は 1 又は 2 であり、

d は 1 であり、e は 1 又は 2 であり、

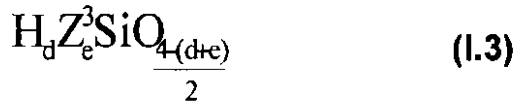
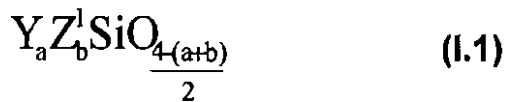
記号 Y、Z¹、Z² 及び Z³ は上で定義した通りである)。

40

【0037】

別の好ましい実施形態に従えば、添加剤 X は、下記の式を有するシロキシル単位 (I.1) ~ (I.3) から選択されるシロキシル単位から成る。

【化 4】



10

(ここで、

a は 1 であり、b は 1 又は 2 であり、

d は 1 であり、e は 1 であり、

記号 Y、Z¹、Z²及び Z³は上で定義した通りである)。

【0038】

添加剤 X は、前記の単位 (I. 4) を含まない線状オルガノポリヒドロシロキサンにより、酸素原子が含まれた炭化水素系環を少なくとも 1 個含む有機シントンをヒドロシリル化することによって、得ることができる。これらのヒドロシリル反応は、白金、特に欧州特許公開第 0904315 号に記載されたカーボンに担持された白金又は欧州特許公開第 1309647 号に記載された白金とカルベンリガンドとの錯体によって、触媒され得る。ヒドロシリル化反応がより良好に制御され且つ得られる添加剤 X の貯蔵安定性が向上するという理由で、白金とカルベンリガンドとの錯体を触媒として用いるのが好ましい。

20

【0039】

好ましくは、添加剤 X は、添加剤 X 100 g 当たり 0.20 ~ 0.45 モルの範囲のシロキシル単位 (I. 1) 含有率を有する。

【0040】

さらにより一層有利には、添加剤 X は、添加剤 X 100 g 当たり 0.2 モル以上のシロキシル単位 (I. 1) 含有率及び添加剤 X 100 g 当たり 0.3 モル以上のシロキシル単位 (I. 3) 含有率を有する。

30

【0041】

さらにより一層有利な実施形態に従えば、添加剤 X は、添加剤 X 100 g 当たり 0.20 ~ 0.45 モルの範囲のシロキシル単位 (I. 1) 含有率及び添加剤 X 100 g 当たり 0.3 ~ 0.85 モルの範囲のシロキシル単位 (I. 3) 含有率を有する。

【0042】

この添加剤はまた、ゲル化していない液体の状態で長持ちするという利点をも有し、剥離コーティングを形成させるように支持体上に塗布される組成物中に用いるのに好適である。

【0043】

本発明によれば、得られるコーティングは、優れた付着性 (「ラブオフ」) を有するだけでなく、十分に高い高速剥離力並びに良好な機械的及び物理的特性 (滑らかな外観、透明性及び良好な摩擦係数) をも有する。

40

【0044】

重付加による架橋の品質; 反応性 / 架橋レベル / 速度に関して、本発明によって達成される性能は、反応性及び架橋レベルに関して、得られる抽出可能な化合物の低い量によって示されるように、特に有利である。

【0045】

得られるコーティングは、支持体に対して特に粘着性であり、感圧接着剤タイプの接着剤に関して、剥離特性を提供することができ、アクリル系接着剤を含むこれらの接着剤と

50

の長期間の接触の際に優れた機械的強度を示す。

【0046】

これらの有利な特徴は、可撓性支持体（例えば紙又はポリマー支持体）の剥離性をもたらしするために特に有用であり、これは例えば、非常に高速で製造される（例えばフィルムロールやリールの形で提供される）自己粘着性ラベル（感圧接着剤）用のライナーとして、有用である。

【0047】

このことは、これらの結果がシリコーン組成物について得られれば、シリコーン組成物の流動学的挙動が影響を受けず（粘性過ぎず）、任意の支持体上、特に任意の可撓性支持体上をコーティングするのに完全に好適であることができ、工業的コーティング条件下でミस्टリングが殆ど又は全く起こらないので、より一層有利である。

10

【0048】

さらに、本発明に従うシリコーンコーティング組成物は、有利なことに「溶剤フリー」であることができる。このことは、それらが溶媒を何ら含有しないことを意味し、特に有機溶剤を含まないことを意味する。このことによって健康及び安全性に関する利点が得られるということは、容易にわかることである。

【0049】

1つの好ましい実施形態に従えば、添加剤Xは、シロキシル単位（I・1）の数N1及びシロキシル単位（I・3）の数N3が次の条件：

- ・ 2 N1 10、好ましくは3 N1 7、及び
- ・ 3 N3 20、好ましくは5 N3 20

20

を満たすものである。

【0050】

シロキシル単位の総数Nが7～25（境界を含む）の範囲、さらにより一層好ましくは7～15の範囲である添加剤Xを用いるのが特に有利である。

【0051】

好ましくは、添加剤Xは、25において10～700 mPa・sの範囲、好ましくは15～300 mPa・sの範囲の動的粘度を有する。

【0052】

量的観点から、架橋用且つ付着促進用添加剤Xの含有量は、組成物Aの総重量に対して0.3～10重量%の範囲、好ましくは0.3～7重量%の範囲であるのが有利である。

30

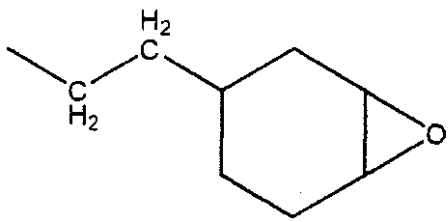
【0053】

本明細書において言及されるすべての粘度は、25におけるいわゆる「ニュートン」動的粘度、即ち測定される粘度が剪断速度勾配に依存しなくなるのに充分低い剪断速度勾配においてそれ自体既知の態様でBrookfield粘度計を用いて測定される動的粘度である。

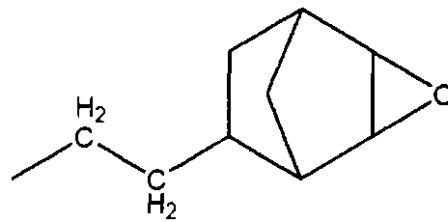
【0054】

好ましくは、シロキシル単位（I・1）について、Yは下記の式を有する基（R-1）～（R-6）より成る群から選択される。

【化5】

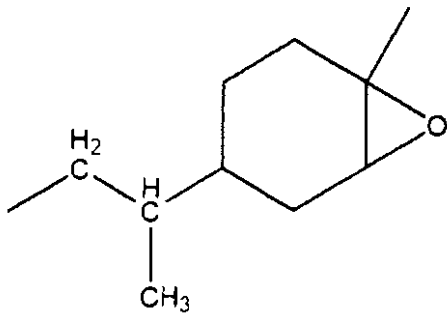


(R-1)

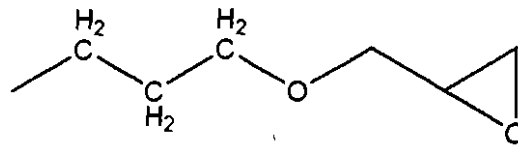


(R-2)

10

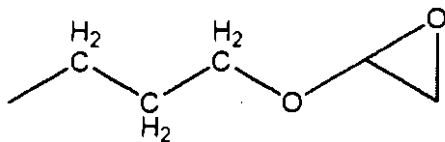


(R-3)

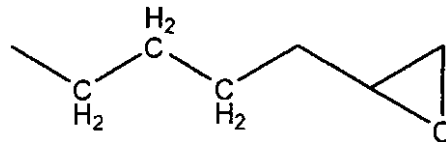


(R-4)

20



(R-5)



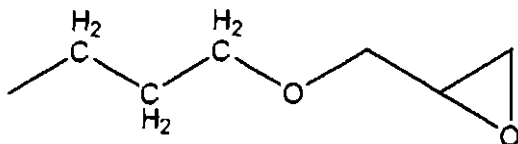
(R-6)

30

【0055】

1つの特に好ましい実施形態に従えば、シロキシル単位(I.1)においてYは下記の式を有する基(R-4)である。

【化6】



(R-4)

40

【0056】

本明細書全体において、オルガノポリシロキサンのシロキシル単位M、D、T及びQを示す標準的な命名エレメントを参照する。参照研究として、NOLLの著書“Chemistry and Technology of Silicones”, chapter 1.1, pages 1-9, Academic Press, 1968年、第2版を参照することができる。

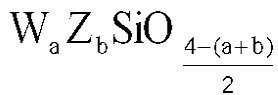
50

【 0 0 5 7 】

好ましくは、シリコーンベース B は、以下のものを含む：

(A) 次式：

【化 7】



(I.5)

10

(ここで、

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり、

W は独立して、アルケニル基、好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有するもの、さらにより一層好ましくはビニル又はアリル基を表し、そして

Z は独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基より成る群から選択され、より一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

を有するシロキシル単位 (I . 5) を少なくとも 2 個含む少なくとも 1 種のアルケニル化オルガノポリシロキサネ、

20

(B) 随意としての、ケイ素に結合した水素原子を 1 分子当たり少なくとも 3 個含む 1 種以上の架橋用シリコーンオイル D、

(C) 少なくとも 1 種の重付加触媒 F (好ましくは白金族に属する少なくとも 1 種の金属の化合物)、

(D) 随意としての、1 種以上の架橋抑制剤 G、

(E) 随意としての、粘着性調整剤系 H、

(F) 随意としての、1 種以上の希釈剤 I、

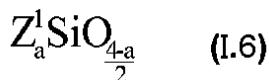
(G) 随意としての、1 種以上のミスティング防止用添加剤 J、

(H) 随意としての、1 種以上のオルガノポリシロキサネ樹脂 K、及び

(I) 随意としての、1 種以上の、次式：

30

【化 8】



(ここで、

a は 0、1、2 又は 3 であり、

Z¹ は独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

40

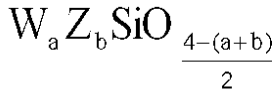
のシロキシル単位 (I . 6) から成る非官能化オルガノポリシロキサネ L。

【 0 0 5 8 】

本発明の別の実施形態に従えば、シリコーンベース B は、以下のものを含む：

(A) 下記の式：

【化 9】



(I.5)

(ここで、

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり、

W は独立して、アルケニル基、好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有するもの、さらにより一層好ましくはビニル又はアリル基を表し、

Z は独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基より成る群から選択され、より一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

を有するシロキシル単位 (I . 5) を少なくとも 2 個含む少なくとも 1 種のアルケニル化オルガノポリシロキサン E、

(B) ケイ素に結合した水素原子を 1 分子当たり少なくとも 3 個含む少なくとも 1 種の架橋用シリコーンオイル D、

(C) 少なくとも 1 種の重付加触媒 F (好ましくは白金族に属する少なくとも 1 種の金属の化合物)、

(D) 随意としての、1 種以上の架橋抑制剤 G、

(E) 随意としての、粘着性調整剤系 H、

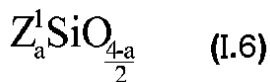
(F) 随意としての、1 種以上の希釈剤 I、

(G) 随意としての、1 種以上のミスティング防止用添加剤 J、

(H) 随意としての、1 種以上のオルガノポリシロキサン樹脂 K、及び

(I) 随意としての、1 種以上の、次式：

【化 10】



(ここで、

a は 0、1、2 又は 3 であり、

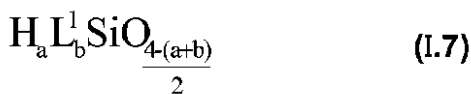
Z¹ は独立して、1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される)

のシロキシル単位 (I . 6) から成る非官能化オルガノポリシロキサン L。

【0059】

架橋用シリコーンオイル D は好ましくは、次の式 (I . 7) のシロキシル単位及び随意としての式 (I . 8) のシロキシル単位を含むオルガノポリシロキサンである。

【化 11】



(ここで、

10

20

30

40

50

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、 $a + b$ は 1、2 又は 3 であり、
H は水素原子を表し、

L^1 は独立して 1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリアル基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択され、

c は 0、1、2 又は 3 であり、

Z^1 は独立して 1 ~ 30 個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表し、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリアル基より成る群から選択され、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される。) 10

【0060】

架橋用シリコンオイル D の動的粘度は、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、好ましくは $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、さらにより一層好ましくは $20 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲である。

【0061】

架橋用シリコンオイル D は、線状、分岐鎖状又は環状構造を有することができる。重合度は 2 以上である。より一般的には、重合度は 5000 以下である。

【0062】

式 (I. 7) のヒドロシロキシル単位の例には、次のものがある：

$M' : \text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、

$D' : \text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ 、及び

フェニル化された基を持つ $D' : \text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 。 20

【0063】

架橋用シリコンオイル D の例には、次のものがある：

・ $M_2'D_xD_y'$: ヒドロジメチルシリル末端基を有するジメチルポリシロキサン、ポリ (ジメチルシロキサン) (メチルヒドロシロキシ) , -ジメチルヒドロシロキサン、

・ $M_2D_xD_y'$: トリメチルシリル末端基を有するジメチルヒドロメチルポリシロキサン (ジメチル) 単位を持つコポリマー、

・ $M_2'D_xD_y'$: ヒドロジメチルシリル末端を有するジメチルヒドロメチルポリシロキサン単位を持つコポリマー、 30

・ M_2D_x' : トリメチルシリル末端を有するヒドロメチルポリシロキサン、

・ D'_4 : 環状ヒドロメチルポリシロキサン

(ここで、x 及び y は採用する構造に応じて変化する整数又は小数 (平均値) であり、当技術分野における慣用の技術に従って決定される)。

【0064】

前記のアルケニル化オルガノポリシロキサン E は、少なくとも $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲の 25 における粘度を有するのが有利である。

【0065】

前記アルケニル化オルガノポリシロキサン E は、線状、分岐鎖状又は環状構造を有することができる。その重合度は、 $2 \sim 5000$ の範囲であるのが好ましい。式 (I. 5) のシロキシル単位の例には、ビニルジメチルシロキサン単位、ビニルフェニルメチルシロキサン単位及びビニルシロキサン単位がある。 40

【0066】

オルガノポリシロキサン E の例には、ジメチルビニルシリル末端基を有するジメチルポリシロキサン、トリメチルシリル末端基を有するメチルビニルジメチルポリシロキサンコポリマー、ジメチルビニルシリル末端基を有するメチルビニルジメチルポリシロキサンコポリマー、及び環状メチルビニルポリシロキサンがある。

【0067】

重付加触媒 F もまたよく知られている。白金化合物及びロジウム化合物を用いるのが好ましい。特に、米国特許第 3159601 号、同第 3159602 号及び同第 32209 50

72号並びに欧州特許公開第0057459A号、同第0188978A号及び同第0190530A号に記載された白金と有機化合物との錯体、米国特許第3419593号、同第3715334号、同第3377432号及び同第3814730号に記載された白金とビニル化オルガノシロキサンとの錯体を用いることができる。一般的に好ましい触媒Fは、白金である。この場合、白金金属の重量として計算した触媒Fの重量による量は、組成物Aの総重量を基準として一般的に2~400ppmの範囲、好ましくは5~200ppmの範囲である。

【0068】

本発明に従う組成物の1つの利点は、白金タイプの触媒を少ない量で用いることができることである。例えば、有利には、組成物Aの白金金属含有量は、組成物Aの総重量を基準とした重量として10~120ppmの範囲、好ましくは10~95ppmの範囲、より一層好ましくは10~70ppmの範囲、さらにより一層好ましくは10~45ppmの範囲である。

10

【0069】

特定のな実施形態に従えば、構成成分の量は、[SiH]/[Siアルケニル]のモル比が1~7の範囲、好ましくは1~5の範囲となるような量とする。ここで、

- ・ [SiH]はケイ素に結合した水素原子を含むシロキシル単位の総モル数であり、
- ・ [Siアルケニル]はケイ素に結合したアルケニル基を含むシロキシル単位の総モル数である。

20

【0070】

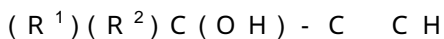
架橋抑制剤G(又は付加反応遅延剤)は、次の化合物から選択することができる：

- ・ 少なくとも1つのアルケニルで置換された(有利には環状の)オルガノポリシロキサン(テトラメチルビニルテトラシロキサンが特に好ましい)、
- ・ ピリジン、
- ・ 有機ホスフィン及びホスファイト、
- ・ 不飽和アミド、
- ・ アルキル化マレエート、並びに
- ・ アセチレン性アルコール。

【0071】

これらのアセチレン性アルコール(仏国特許第1528464B号及び同第2372874A号)はヒドロシリル化反応用の好適な熱ブロッカーであり、次式を有する。

30



(式中、

R¹は直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基又はフェニル基であり、

R²は水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基又はフェニル基であり、

基R¹とR²と三重結合に対して 位に位置する炭素原子とが随意に環を形成することもでき、

R¹及びR²中に含有される炭素原子の総数は、少なくとも5、好ましくは9~20である。)

40

【0072】

前記アルコールは、250℃超の沸点を有するものから選択するのが好ましい。例として、次のものを挙げることができる。

- ・ 1-エチニル-1-シクロヘキサノール；
- ・ 3-メチル-1-ドデシン-3-オール；
- ・ 3,7,11-トリメチル-1-ドデシン-3-オール；
- ・ 1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール；
- ・ 3-エチル-6-エチル-1-ノニン-3-オール；
- ・ 3-メチル-1-ペンタデシン-3-オール。

これらの -アセチレン性アルコールは、工業製品である。

【0073】

50

かかる架橋抑制剤は、組成物 A の総重量に対して最大 3000 ppm の量、好ましくは 1000 ~ 2000 ppm の量で、存在させる。

【0074】

粘着性調整剤系 H は、既知の系から選択される。これには、仏国特許第 2450642 B 号、米国特許第 3772247 号又は欧州特許公開第 0601938 号に記載されたものが包含され得る。例として、

- ・タイプ MD^{Vi}Q、MM^{Vi}Q、MD^{Vi}T、M [M^{Hexenyl}] Q 又は M [M^{Allyloxypropyl}] Q の少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン樹脂 (A) 96 ~ 85 重量部、
- ・タイプ MD'Q、MDD'Q、MDT'、MQ 又は MDQ の少なくとも 1 種の樹脂 (B) 4 ~ 15 重量部

10

をベースとする調整剤を挙げることができる

(ここで、

- ・ T' : H S i O_{3/2}、
- ・ D' : H (C H₃) S i O_{2/2}、
- ・ M : (C H₃)₃ S i O_{1/2}、
- ・ Q : S i O_{4/2}、
- ・ D : (C H₃)₂ S i O_{2/2}、
- ・ D^{Vi} : (C H₃) (ビニル) S i O_{2/2}、
- ・ M : (C H₃)₃ S i O_{1/2}、
- ・ M^{Vi} : (C H₃)₂ (ビニル) S i O_{1/2}、
- ・ M^{Hexenyl} : (C H₃)₂ (ヘキセニル) S i O_{1/2}) 。

20

【0075】

前記組成物はまた、別の付着促進用添加剤を含むこともできる。この添加剤は好ましくはエポキシ官能性シランから、好ましくは次のものを含む群から選択される：

- ・ (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン [Coatosil (登録商標) 1770] 、
- ・ トリス (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) イソシアヌレート [A-Link 597] 、
- ・ (- グリシドキシプロピル) トリメトキシシラン [Dynasilan (登録商標) GLYMO] 、
- ・ (- メタクリルオキシプロピル) トリメトキシシラン [Dynasilan (登録商標) MEMO] 、
- ・ S i V i 基及びエポキシ官能基の両方を含有するシリコーン化合物、並びに
- ・ それらの混合物。

30

【0076】

この別の付着促進用添加剤について好適な濃度は、例えば、組成物 A の総重量に対して 0.5 ~ 5 重量 % の範囲、好ましくは 1 ~ 3 重量 % の範囲である。

【0077】

組成物中に随意に存在させる希釈剤 I は、有利には - オレフィンから、特に 1 分子当たり 4 ~ 15 個の炭素原子を有するものから、選択される。

【0078】

その他の官能性添加剤を組成物中に組み込むこともできる。これらの添加剤は、例えばガラスマイクロビーズのようなフィラー、ミスティング防止剤 J (当技術分野においてよく知られたもの) から選択することができる。

40

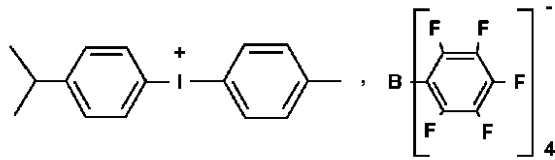
【0079】

本発明に従う組成物 A はまた、少なくとも 1 種の光開始剤 (例えばカチオン性のもの) 、好ましくはオニウムホウ酸塩から選択されるもの、より一層好ましくはホウ酸ヨードニウム及び / 又はボランから選択されるものを含むことができる。

【0080】

光開始剤の例としては、次式：

【化 1 2】



に相当するものを挙げることができる。

【0081】

好適なオニウムホウ酸塩についてのさらなる詳細については、例えば次の特許文献を参照することができる：米国特許第6864311号；同第6291540号及び同第5468902号の各明細書。

10

【0082】

光開始剤は、プロトン性溶剤中、例えばイソプロピルアルコール中に希釈するのが有利である。希釈率は例えば10～30%の範囲、特に20%±2%である。

【0083】

組成物が光開始剤を含む場合、反応を促進するためにコーティングを熱及び/又は化学線（例えばUV）に曝露することができる。

【0084】

適切なボランについてのさらなる詳細については、例えば次の特許文献を参照することができる：米国特許第6743883号明細書及び米国特許出願公開第2004-0048975号明細書。

20

【0085】

撥水性剥離コーティングの製造用のコーティングベースとして特に用いることができる上記のタイプの本発明に従うシリコン組成物の調製は、単純に、当業者に周知の混合手段及び方法を用いて本発明に従う構成成分を混合することから成る。

【0086】

これらの組成物はまた、剥離特性を提供するため及び攻撃的な接着剤（例えばある種のアクリル系感圧接着剤「PSA」）に対するシリコンコーティングの改善された耐性を提供するための紙支持体の処理用にも、用いることができる。

30

【0087】

本発明の別の主題は、前記の本発明に従うシリコン組成物Aを架橋及び/又は硬化させることによって得ることができるシリコンエラストマーに関する。

【0088】

本発明の別の局面に従えば、本発明は、撥水性剥離コーティングを支持体（好ましくはポリマーフィルム、より一層好ましくはポリエステルポリマーフィルム）上に製造するための方法であって、この支持体上に前記のシリコン組成物の少なくとも1つの層を塗布し、この層を（好ましくは熱活性化することによって）架橋させることから成ることを特徴とする、前記方法に関する。

【0089】

本発明に従うシリコン組成物Aは、可撓性の紙又はポリマー支持体上に付着させることができる。可撓性支持体としては、例えば、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル（例えばPET等）のようなポリマーフィルム、様々なタイプの紙（スーパーカレンダー仕上げ紙、コート紙等）、厚紙、セルロースシート又は金属シートを挙げることができる。シリコン剥離層でコーティングされた可撓性ポリエステル支持体（例えばPETタイプのもの）は、粘着性ラベル用のライナーとして用いられる。

40

【0090】

混合手段及び方法は、溶剤フリー組成物又はエマルジョンについて、当業者に周知である。

50

【0091】

これらの組成物は、5本ロールコーティングヘッド、エアナイフ又は均し棒システムのような紙をコーティングするための工業用機械に用いられる装置手段によって可撓性支持体又は材料上に塗布することができ、次いで70～200の範囲の温度に加熱されたトンネル式オープン中を循環させることによって硬化させることができる；これらのオープン中の通過時間は温度に依存する；この時間は一般的に、100程度の温度において5～15秒程度、180程度の温度において1.5～3秒程度である。

【0092】

本発明に従えば、コーティングの架橋のためには、シリコン重付加組成物でコーティングされた支持体を好ましくは180以下の温度に10秒未満の間、置く。

10

【0093】

前記組成物は、任意の可撓性材料又は基材上、例えば各種の紙（スーパーカレンダー仕上げ紙、コート紙等）、厚紙、セルロースシート、金属シート、プラスチックフィルム（ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等）等の上に、塗布することができる。

【0094】

組成物の塗布量は、処理すべき表面1m²当たり0.5～2g程度であり、これは0.5～2μm程度の層の付着に相当する。

【0095】

こうしてコーティングされた材料又は支持体は、次いでゴム、アクリル等のような任意の感圧接着剤材料と接触させることができる。この接着剤材料は次いで前記の支持体又は材料から容易に脱着可能である。

20

【0096】

別の主題に従えば、本発明はまた、本発明に従う前記の方法に従って得られた少なくとも1種の撥水性剥離コーティング又は本発明に従う前記のシリコン組成物Aから得られた少なくとも1種の撥水性剥離コーティングを含むことを特徴とする支持体にも関する。

【0097】

好ましくは、前記支持体は、紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリエステルタイプのポリマーフィルム及び自己粘着性又は感圧粘着性エレメントの粘着面を保護するためのポリマーフィルム、より成る群から選択される可撓性支持体である。支持体は、ポリエステルポリマーフィルムであるのがさらにより一層好ましい。

30

【0098】

本発明に従うシリコン剥離コーティングは、厳しい湿度及び温度条件下においてさえ、そしてアクリル系接着剤と長期間接触させた際にも、可撓性支持体に適切に且つ耐久性よく付着する。これらは、架橋/硬化する（少ない抽出可能物質）。これらは、剥離力が高速においてさえ高いままであるような剥離力プロファイルを有する（良好な剥離性）。これらは、平滑であり且つ透明であり、結果としてこのことはそれらを有効なラベル用の支持体にする。

【0099】

以下の実施例は指標として与えたものであり、本発明の分野及び思想を制限するものとは見なすべきではない。

40

【実施例】

【0100】

I：付着用添加剤の調製：

【0101】

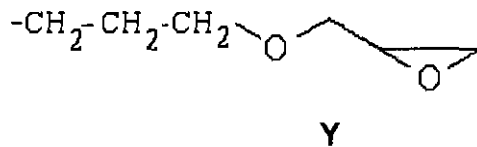
以下のものより成る各種添加剤を合成した：

- ・ n Y C H₃ S i O_{2/2} 単位
- ・ m H C H₃ S i O_{2/2} 単位
- ・ p (C H₃)₂ S i O_{2/2} 単位
- ・ 2 (C H₃)₃ S i_{1/2} 単位

（ここで、Yは次式のエポキシ基である。

50

【化13】



【0102】

添加剤 I 1

【0103】

1 リットルの反応器中に窒素下で 181.0 g のトルエンを導入する。この媒体を攪拌し、85 に加熱する。この温度に達したら、10.2 mg の白金 - カルベン錯体 (Umicore社より商品名Umicore HS432 (登録商標) で販売されているもの) を導入する。次いで、アリルグリシジルエーテル (AGE) (236.8 g、2.07 モル) とポリメチルヒドロシロキサン H₂ (9 個の (CH₃)HSiO_{2/2} 単位及び 2 個の (CH₃)₃SiO_{1/2} 末端単位を有するもの) (363.2 g、SiH = 4.77 モル) との混合物を 4 時間かけて滴下する。周囲温度に戻した後に、反応媒体を 0 ~ 3 ミリパール下で 25 ~ 30 において 30 分間、次いで 1 ミリパール下で 85 (設定値) において 3 時間、揮発分除去して、n 個の YCH₃SiO_{2/2} 単位、m 個の HCH₃SiO_{2/2} 単位及び 2 個の (CH₃)₃SiO_{1/2} 単位から成る官能化シリコンオイルを得た。このオイルは、次の特徴を有していた： n + m = 9；[SiH] = 586 ミリモル / 100 g；[エポキシ] = 291 ミリモル / 100 g；粘度 = 32 mPa · s。

【0104】

添加剤 I 2

【0105】

500 ミリリットルの丸底フラスコ中に窒素下で 50.3 g のトルエン及び 472 mg の Pt / C を導入する。この混合物を電磁式攪拌機で攪拌し、90 に加熱する。アリルグリシジルエーテル (AGE) (46.4 g、0.40 モル) とポリメチルヒドロシロキサン H₂ (9 個の (CH₃)HSiO_{2/2} 単位及び 2 個の (CH₃)₃SiO_{1/2} 末端単位を有するもの) (100.22 g、SiH = 1.35 モル) との混合物を 47.5 分かけて滴下する。添加が終了したら、加熱を一晩続ける。周囲温度に戻した後に、反応媒体を厚紙及びテフロンを通して濾過し、次いで 60 において 2S black で処理し、次いで再び濾過する。2S black による処理を繰り返す。次いで反応媒体を 1 ミリパール下で 80 (設定値) において 3 時間、揮発分除去して、n 個の YCH₃SiO_{2/2} 単位、m 個の HCH₃SiO_{2/2} 単位及び 2 個の (CH₃)₃SiO_{1/2} 単位から成る官能化シリコンオイルを得た。このオイルは、次の特徴を有していた： n + m = 9、[SiH] = 720 ミリモル / 100 g；[エポキシ] = 219 ミリモル / 100 g；粘度 = 27 mPa · s。

【0106】

添加剤 I 3

【0107】

500 ミリリットル丸底フラスコ中に窒素下で 105.1 g のトルエン及び 11 g の白金 - カルベン錯体 (Umicore社より商品名Umicore HS432 (登録商標) で販売されているもの) を導入する。この混合物を電磁式攪拌機で攪拌し、85 に加熱する。アリルグリシジルエーテル (AGE) (249.2 g、2.18 モル) とポリメチルヒドロシロキサン H₃ (20 個の (CH₃)HSiO_{2/2} 単位及び 2 個の (CH₃)₃SiO_{1/2} 末端単位を含むもの) (302.6 g、SiH = 4.52 モル) との混合物を 3 時間かけて滴下する。添加が終了したら、滴下漏斗を 45.4 g のトルエンですすぎ、加熱を 2 時間維持する。周囲温度に戻した後に、反応混合物を 1 ミリパール下で 92 において 3 時間揮発分除去して、n 個の YCH₃SiO_{2/2} 単位、m 個の HCH₃SiO_{2/2} 単位及び 2 個の (CH₃)₃SiO_{1/2} 単位から成る官能化シリコンオイル (449.0 g) を得た。このオイルは、次の特徴を有していた： n + m = 20、[SiH] = 568 ミリモル / 100 g；[エポキシ] =

324.3ミリモル/100g; 粘度 = 186 mPa·s。

【0108】

添加剤 C1

【0109】

1リットルの反応器中に200gのトルエン及び1.80gのPt/C(白金1.5重量%)を導入する。この混合物を攪拌し、80℃に加熱する。アリルグリシジルエーテル(AGE)(53g、0.465モル)とポリメチルヒドロシロキサンH4(4個の(CH₃)HSiO_{2/2}単位、9個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び2個の(CH₃)₃SiO_{1/2}末端単位を含むもの)(500g、SiH = 1.75モル)との混合物を30分かけて滴下する。添加が終了したら、加熱を1時間維持する。次いで加熱を停止し、周囲温度に戻した後に、反応媒体を濾過してPt/Cを除去する。最後に反応媒体を10ミリバール下で80℃において3時間揮発分除去して、n個のYCH₃SiO_{2/2}単位、m個のHCH₃SiO_{2/2}単位、9個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び2個の(CH₃)₃Si_{1/2}単位から成る官能化シリコンオイルを得た(516g、収率93%)。このオイルは、次の特徴を有していた: n + m = 4、[SiH] = 0.25モル/100g; [エポキシ] = 75ミリモル/100g; 粘度 = 13 mPa·s。

10

【0110】

添加剤 C2

【0111】

1リットルの反応器中に200gのトルエン及び1.80gのPt/C(白金1.5重量%)を導入する。この混合物を攪拌し、80℃に加熱する。アリルグリシジルエーテル(AGE)(159g、1.395モル)とポリメチルヒドロシロキサンH4(4個の(CH₃)HSiO_{2/2}単位、9個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び2個の(CH₃)₃SiO_{1/2}末端単位を有するもの)(500g、SiH = 1.75モル)との混合物を30分かけて滴下する。添加が終了したら、加熱を1時間維持する。次いで加熱を停止し、周囲温度に戻した後に、反応媒体を濾過してPt/Cを除去する。最後に反応媒体10ミリバール下で80℃において3時間揮発分除去して、n個のYCH₃SiO_{2/2}単位、m個のHCH₃SiO_{2/2}単位、9個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び2個の(CH₃)₃Si_{1/2}単位から成る官能化シリコンオイルを得た(599g、収率91%)。このオイルは、次の特徴を有していた: n + m = 4、[SiH] = 0.097モル/100g; [エポキシ] = 188ミリモル/100g; 粘度 = 25 mPa·s。

20

30

【0112】

添加剤 C3

【0113】

1リットルの反応器中に200gのトルエン及び1.80gのPt/C(白金1.5重量%)を導入する。この混合物を攪拌し、80℃に加熱する。アリルグリシジルエーテル(AGE)(75g、0.657モル)とポリメチルヒドロシロキサンH6(50個の(CH₃)HSiO_{2/2}単位、50個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び2個の(CH₃)₃SiO_{1/2}末端単位を有するもの)(500g、SiH = 3.65モル)との混合物を30分かけて滴下する。添加が終了したら、加熱を1時間維持する。次いで加熱を停止し、周囲温度に戻した後に、反応媒体を濾過してPt/Cを除去する。最後に反応媒体10ミリバール下で80℃において3時間揮発分除去して、n個のYCH₃SiO_{2/2}単位、m個のHCH₃SiO_{2/2}単位、50個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び2個の(CH₃)₃Si_{1/2}単位から成る官能化シリコンオイルを得た(518g、収率90%)。このオイルは、次の特徴を有していた: n + m = 50、[SiH] = 0.55モル/100g; [エポキシ] = 76ミリモル/100g; 粘度 = 250 mPa·s。

40

【0114】

添加剤 C4

【0115】

10リットルの反応器中に窒素下で1733.9gのトルエン及び2.7gのPt-N

50

H C (トルエン中の溶液状のもの)を導入する。この混合物を攪拌し、77 に加熱する。アリルグリシジルエーテル (A G E) (390.5 g、3.42 モル) とポリメチルヒドロシロキサン H 3 (20 個の $(\text{C H}_3)\text{H S i O}_{2/2}$ 単位及び 2 個の $(\text{C H}_3)_3\text{S i O}_{1/2}$ 末端単位を有するもの) (5599.5 g、 $\text{S i H} = 82.23$ モル) との混合物を 54 分かけてポンプによって添加する。添加が終了したら、加熱を 1 時間維持する。次いで加熱を停止し、周囲温度に戻した後に、反応媒体を 5 ミリパール下で 40 において 1 時間揮発分除去し、次いで 4 時間かけて温度を徐々に 85 まで上昇させる。温度を 85 に 1 時間維持して、n 個の $\text{Y C H}_3\text{S i O}_{2/2}$ 単位、m 個の $\text{H C H}_3\text{S i O}_{2/2}$ 単位及び 2 個の $(\text{C H}_3)_3\text{S i O}_{1/2}$ 単位から成る官能化シリコンオイルを得た (7727.8 g)。このオイルは、次の特徴を有していた： $n + m = 20$ 、 $[\text{S i H}] = 1.30$ モル / 100 g； $[\text{エポキシ}] = 37.7$ ミリモル / 100 g；粘度 = 12.3 m P a · s。

10

【0116】

添加剤 C 5

【0117】

500 ミリリットルの丸底フラスコ中に窒素下で 75.3 g のトルエン及び 645 mg の 1.56% 2S black を導入する。この混合物を電磁式攪拌機で攪拌し、90 に加熱する。アリルグリシジルエーテル (A G E) (47.8 g、0.42 モル) とポリメチルヒドロシロキサン H 5 (10 個の $(\text{C H}_3)\text{H S i O}_{2/2}$ 単位、10 個の $(\text{C H}_3)_2\text{S i O}_{2/2}$ 単位及び 2 個の $(\text{C H}_3)_3\text{S i O}_{1/2}$ 末端単位を有するもの) (150.6 g、 $\text{S i H} = 1.0$ モル) との混合物を 32 分かけて滴下する。添加が終了したら、加熱を 2 時間維持する。冷却後、媒体を厚紙及びテフロンを通して濾過する。次いで未精製生成物を 60 において 2S black で一晩処理し、次いで再び濾過する。次いで反応媒体を 4 ミリパール下で 30 において 3 時間、次いで 4 ミリパール下で 80 において 4 時間、揮発分除去して、n 個の $\text{Y C H}_3\text{S i O}_{2/2}$ 単位、m 個の $\text{H C H}_3\text{S i O}_{2/2}$ 単位、10 個の $(\text{C H}_3)_2\text{S i O}_{2/2}$ 単位及び 2 個の $(\text{C H}_3)_3\text{S i O}_{1/2}$ 単位から成る官能化シリコンオイル (169.2 g) を得た。このオイルは、次の特徴を有していた： $n + m = 10$ 、 $[\text{S i H}] = 326.6$ ミリモル / 100 g； $[\text{エポキシ}] = 180.8$ ミリモル / 100 g；粘度 = 46.6 m P a · s。

20

【0118】

添加剤 C 6

【0119】

500 ミリリットルの丸底フラスコ中に窒素下で 51.3 g のトルエン及び 398 mg の Pt / C を導入する。この混合物を電磁式攪拌機で攪拌し、90 に加熱する。アリルグリシジルエーテル (A G E) (23.1 g、0.20 モル) とポリメチルヒドロシロキサン H 2 (100.40 g、 $\text{S i H} = 1.35$ モル) との混合物を 20.25 分かけて滴下する。添加が終了したら、加熱温度を 60 に下げ、媒体を厚紙及びテフロンを通して濾過する。次いで未精製生成物を 60 において 4S black で 7 時間処理し、次いで再び濾過する。次いで反応媒体を 10 ミリパール下で 30 において 2 時間、次いで 1 ミリパール下で 80 (設定値) において 2 時間、揮発分除去して、n 個の $\text{Y C H}_3\text{S i O}_{2/2}$ 単位、m 個の $\text{H C H}_3\text{S i O}_{2/2}$ 単位及び 2 個の $(\text{C H}_3)_3\text{S i O}_{1/2}$ 単位から成る官能化シリコンオイルを得た。このオイルは、次の特徴を有していた： $n + m = 9$ 、 $[\text{S i H}] = 962$ ミリモル / 100 g； $[\text{エポキシ}] = 116$ ミリモル / 100 g；粘度 = 12 m P a · s。

30

40

【0120】

【表 1】

表1:付着用添加剤の概要:

付着用 添加剤	シロキシル 単位の総数	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の数	$[\text{SiH}]$ ミリモル/100g	$[\text{エポキシ}]$ ミリモル/100g	$[\text{SiH}]/$ $[\text{エポキシ}]$
I 1 本発明	11	0	586	291	2.0
I 2 本発明	11	0	720	219	3.3
I 3 本発明	22	0	568	324	1.8
C1 比較例	15	9	250	75	3.3
C2 比較例	15	9	97	188	0.5
C3 比較例	102	50	550	76	7.2
C4 比較例	22	0	1300	38	34.2
C5 比較例	22	10	326	180	1.8
C6 比較例	11	0	962	116	8.3

10

20

【0121】

II: 応用試験: 付着用添加剤を用いたコーティング及び架橋の条件:

【0122】

すべてのコーティング操作は、Rotomec 5 本ロールコーティング機を用いて実施し、PETフィルム支持体又はグラシン紙支持体上に付着させたシリコーンを架橋させた; $0.3 \sim 1 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲の塗布量。

30

【0123】

シリコーン処理フィルム又は紙がコーティング機から出てきたら、これを下記のラブオフ試験に従うコーティングの粘着性及び耐摩耗性の検査、並びに抽出可能化合物(架橋しなかったシリコーンの画分)の含有量の検査(これは系の反応性を特徴付けることを可能にする)に付す。

【0124】

次に、エージング試験を実施する。この試験は、シリコーン処理紙又はフィルムを $50 /$ 相対湿度 70% の耐候試験用オープン中でアクリル系接着剤と接触させて(促進エージング)、耐摩耗性の経時変化を観察することから成る。

【0125】

MIBK(メチルイソブチルケトン)で抽出可能なシリコーンの画分、即ち架橋していないシリコーンの量を、原子吸収により、抽出用溶剤中のケイ素を定量分析することによって、測定する。

40

【0126】

支持体に対する粘着性及びシリコーン層の耐摩耗性を検証するラブオフ測定は、シリコーン処理された支持体上を人差し指で擦って層に機械的応力を加えることから成る。ラブオフ現象(擦り取り)が現れる(シリコーンコーティングが裂けて切れっ端になることに相当)までに指を前後に動かした回数を記録する。評点1はシリコーン層の耐摩耗性が劣っていることを示し、評点10はシリコーン層の耐摩耗性が優れていることを示す。

【0127】

50

結果を表 2 ~ 10 に示す。

【表 2】

表2: 東レPET6040フィルム、オープン180°C、速度100m/分

コーティングされたシリコーン組成物 (重量部)				
	本発明	本発明	比較例	比較例
鎖中央ビニル化オイル 粘度350mPa·s	100	100	100	100
架橋用シリコーンオイル MD ₅₀ M	6.9	6.5	6.7	7.1
添加剤	I 1 1	I 1 2	C3 1	C3 2
[SiH] / [Siビニル] 単位モル比	3	3	3	3
Pt触媒 (ppm)	120	120	120	120
粘着性及び耐摩耗性試験結果				
抽出可能化合物 (%)	4.2	3.5	4.1	3.8
装置から出た時のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 3日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 7日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 14日後のラブオフ	10	10	5	5
50°C、湿度70%で 42日後のラブオフ	10	10	4	4
50°C、湿度70%で 70日後のラブオフ	10	10	2	2
50°C、湿度70%で 160日後のラブオフ	10	10	1	1

10

20

30

【0128】

添加剤 I 1 を有する本発明に従う組成物でコーティングされた PET フィルムは、50、相対湿度 70% で 160 日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩耗性を示す。

【0129】

50 個の (CH₃)₂SiO_{2/2} 単位を含めて 102 個のシロキシ単位を有する添加剤 C 3 を用いて実施した比較試験は、50、相対湿度 70% で 14 日後に劣悪な耐摩耗性を示す。

【0130】

40

【表 3】

表3: 東レPET6040フィルム、オープン180°C、速度100m/分

コーティングされたシリコン組成物 (重量部)				
	本発明	本発明	比較例	比較例
鎖中央ビニル化オイル 粘度350mPa・s	100	100	100	100
架橋用シリコンオイル MD' ₅₀ M	6.7	6.6	6.7	7.1
添加剤	I 1 0.5	I 1 1	C1 1.8	C1 3.6
[SiH]/[Siビニル] 単位モル比	3	3	3	3
Pt触媒(ppm)	120	120	120	120
粘着性及び耐摩耗性試験結果				
抽出可能化合物(%)	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず
装置から出た時のラブオフ	10	10	10	10
50°C、70%湿度で 5日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、70%湿度で 7日後のラブオフ	10	10	2	1
50°C、湿度70%で 15日後のラブオフ	10	10	1	1
50°C、湿度70%で 30日後のラブオフ	10	10	1	1

10

20

【0131】

添加剤 I 1 を 0.5 又は 1 重量部有する本発明に従う組成物でコーティングされた PET フィルムは、50°C、相対湿度 70% で 30 日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩耗性を示す。

30

【0132】

9 個の $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、0.2 モル / 100 g 未満のエポキシ含有率及び添加剤 100 g 当たり 0.3 モル未満の SiH 含有率を有する添加剤 C 1 を用いて実施した比較試験は、50°C、相対湿度 70% で 7 日後に劣悪な耐摩耗性を示す。

【0133】

【表 4】

表4:東レPET6040フィルム、オープン180°C、速度100m/分

コーティングされたシリコーン組成物 (重量部)				
	本発明	本発明	比較例	比較例
鎖中央ビニル化オイル 粘度350mPa・s	100	100	100	100
架橋用シリコーンオイル MD ₅₀ M	6.7	6.5	6.5	5.7
添加剤	I 1 1	I 2 1.2	C6 1	C6 2.3
[SiH]/[Siビニル] 単位モル比	3	3	3	3
Pt触媒 (ppm)	120	120	120	120
粘着性及び耐摩耗性試験結果				
抽出可能化合物 (%)	4.9	3.5	4.8	3.9
装置から出た時のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 3日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 14日後のラブオフ	10	10	8	10
50°C、湿度70%で 28日後のラブオフ	10	10	3	10
50°C、湿度70%で 42日後のラブオフ	10	10	3	10
50°C、湿度70%で 60日後のラブオフ	10	10	1	10
50°C、湿度70%で 125日後のラブオフ	10	10	1	3

10

20

30

【0134】

添加剤 I 1 又は I 2 を有する本発明に従う組成物でコーティングされたPETフィルムは、50、相対湿度70%で125日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩耗性を示す。

【0135】

0.2モル/100g未満のエポキシ含有率を有する添加剤 C 6 を用いて実施した比較試験は、50、相対湿度70%で14日間(1部の添加剤)又は50、相対湿度70%で125日間の貯蔵の後に、劣悪な耐摩耗性を示す。

【0136】

【表 5】

表5: JINDAL PETフィルム、オープン180°C、速度100m/分

コーティングされたシリコーン組成物 (重量部)				
	本発明	本発明	比較例	比較例
鎖中央ビニル化オイルと鎖中央及び末端ビニル化オイルとの混合物 粘度600mPa・s	100	100	100	100
架橋用シリコーンオイル MD ₅₀ M	10	9.85	9.8	9.4
添加剤	I 1 0.5	I 1 1	C4 0.5	C4 1
[SiH]/[Siビニル] 単位モル比	2.2	2.2	2.2	2.2
Pt触媒 (ppm)	100	100	100	100
粘着性及び耐摩耗性試験結果				
抽出可能化合物 (%)	2.5	2.7	3.2	2.3
装置から出た時のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 10日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 36日後のラブオフ	10	10	2	10
50°C、湿度70%で 52日後のラブオフ	10	10	1	7
50°C、湿度70% 76日後のラブオフ	10	10	1	8
50°C、湿度70% 87日後のラブオフ	10	10	1	3

10

20

30

【0137】

添加剤 I 1 を有する本発明に従う組成物でコーティングされた PET フィルムは、50、相対湿度 70% で 87 日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩耗性を示す。

【0138】

0.2 モル / 100 g 未満のエポキシ含有率を有する添加剤 C 4 を用いて実施した比較試験は、50、相対湿度 70% で 36 日間 (0.5 部の添加剤 C 4) 又は 50、相対湿度 70% で 52 日間 (1 部の添加剤 C 4) の貯蔵の後に、劣悪な耐摩耗性を示す。

【0139】

【表 6】

表6:JINDAL PETフィルム、オープン180°C、速度20m/分

コーティングされたシリコン組成物 (重量部)		
	本発明	比較例
鎖中央ビニル化オイルと鎖中央及び末端ビニル化オイルとの混合物 粘度600mPa・s	100	100
架橋用シリコンオイル MD ₅₀ M	9.6	6.65
添加剤	I 1 2	C4 2
[SiH]/[Siビニル] 単位モル比	2.2	2.2
Pt触媒(ppm)	120	120
粘着性及び耐摩耗性試験結果		
抽出可能化合物(%)	3.2	4.4
装置から出た時のラブオフ	10	10
50°C、湿度70%で 4日後のラブオフ	10	10
50°C、湿度70%で 10日後のラブオフ	10	5
50°C、湿度70%で 17日後のラブオフ	10	5
50°C、湿度70%で 25日後のラブオフ	10	2

10

20

【0140】

添加剤 I 1 を有する本発明に従う組成物でコーティングされたPETフィルムは、50、相対湿度70%で25日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩耗性を示す。

30

【0141】

0.2モル/100g未満のエポキシ含有率を有する添加剤 C 4 を用いて実施した比較試験は、50、相対湿度70%で10日後に劣悪な耐摩耗性を示す。

【0142】

【表 7】

表7: グラシン紙H53、オープン140°C、速度80m/分

コーティングされたシリコン組成物 (重量部)			
	本発明	比較例	比較例
鎖中央及び末端 ビニル化オイル 粘度300mPa・s	100	100	100
粘着性調整剤	5	5	5
架橋用シリコンオイル MD ₅₀ MとMD ₅₀ D ₅₀ M との混合物	6.9	6.7	6.2
添加剤	I 1 0.5	C1 1.8	C2 0.72
[SiH]/[Siビニル] 単位モル比	2	2	2
Pt触媒(ppm)	35	35	35
粘着性及び耐摩耗性試験結果			
抽出可能化合物(%)	8.2	8.2	6.3
装置から出た時のラブオフ	10	10	10
50°C、湿度70%で 14日後のラブオフ	10	10	3
50°C、湿度70%で 56日後のラブオフ	10	7	2
50°C、湿度70%で 70日後のラブオフ	10	1	1

10

20

【0143】

添加剤 I 1 を有する本発明に従う組成物でコーティングされたグラシン紙は、50%、
相対湿度70%で70日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩
耗性を示す。

30

【0144】

9個の $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 単位、0.2モル/100g未満のエポキシ含有率及び0.3
モル/100g未満のSiH含有率を有する添加剤 C 1 又は C 2 を用いて実施した比較
試験は、50%、相対湿度70%で56日間(添加剤 C 1)又は50%、相対湿度70%
で14日間(添加剤 C 2)の貯蔵の後に、劣悪な耐摩耗性を示す。

【0145】

【表 8】

表8: グラシン紙H53、オープン140°C、速度100m/分

コーティングされたシリコーン組成物 (重量部)		
	本発明	比較例
鎖中央及び末端 ビニル化オイル 粘度300mPa・s	95	95
粘着性調整剤	5	5
架橋用シリコーンオイル MD ₅₀ MとMD ₅₀ D ₅₀ M との混合物	6.9	6.9
添加剤	I 1 0.5	C5 0.75
[SiH] / [Siビニル] 単位モル比	2	2
Pt触媒 (ppm)	35	35
粘着性及び耐摩耗性試験結果		
抽出可能化合物 (%)	測定せず	測定せず
装置から出た時のラブオフ	10	10
50°C、湿度70%で 7日後のラブオフ	10	1
50°C、湿度70%で 15日後のラブオフ	10	1
50°C、湿度70%で 21日後のラブオフ	10	1
50°C、湿度70%で 70日後のラブオフ	10	1

10

20

30

【0146】

添加剤 I 1 を有する本発明に従う組成物でコーティングされたグラシン紙は、50%、相対湿度70%で70日間の貯蔵の後にさえ、ラブオフ試験によって測定して良好な耐摩耗性を示す。

【0147】

9個の(CH₃)₂SiO_{2/2}単位及び0.2モル/100g未満のエポキシ含有率を有する添加剤 C 5 を用いて実施した比較試験は、50%、相対湿度70%で70日後に、劣悪な耐摩耗性を示す。

【0148】

上記の表に示したすべての結果は、本発明に従う付着用添加剤 I 1、I 2 及び I 3 だけが、紙支持体又はPETフィルム支持体上のシリコーン相の付着性及び耐摩耗性を測定するために実施したラブオフ測定の際に、満足できる結果を得ることを可能にするということを示している。

40

【0149】

【表 9】

表9: 東レPET6040フィルム、オープン180°C、速度100m/分

コーティングされたシリコン組成物 (重量部)				
	本発明	本発明	本発明	本発明
鎖中央ビニル化オイル 粘度350mPa・s	100	100	100	100
架橋用シリコンオイル MD ₅₀ M	6.7	6.7	6.7	6.7
添加剤 I 1	1	1	1	1
[SiH]/[Siビニル] 単位モル比	3	3	3	3
Pt触媒 (ppm)	120	90	60	40
粘着性及び耐摩耗性試験結果				
抽出可能化合物 (%)	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず
装置から出た時のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 3日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 7日後のラブオフ	10	10	10	10
50°C、湿度70%で 21日後のラブオフ	10	10	10	10

10

20

【0150】

この一連の試験は、本発明に従う添加剤をシリコンコーティング組成物中に用いた場合に、架橋速度（速度変化なし）や耐摩耗性を低下させることなく、白金触媒の使用量を減らすことができることを示している。

【0151】

【表 10】

表10: 東レPET6040、オープン180°C、速度100m/分

コーティングされたシリコン組成物 (重量部)		
	本発明	本発明
鎖中央ビニル化オイル 粘度350mPa·s	100	100
架橋用シリコンオイル MD ₅₀ M	4.5	0
添加剤 I 1	1	6
[SiH] / [Siビニル] 単位モル比	2	2
Pt触媒 (ppm)	120	120
粘着性及び耐摩耗性試験結果		
装置から出た時のラブオフ	10	10
50°C、湿度70%で 3日後のラブオフ	10	10
50°C、湿度70%で 7日後のラブオフ	10	10
50°C、湿度70%で 21日後のラブオフ	10	10

10

20

【0152】

コーティング組成物中の本発明に従う添加剤の量を増やすことによって、架橋用オイルを完全に置き換えることができる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2016/000145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D183/04 C08G77/38 ADD.		
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) C09D C08G		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/197742 A1 (YAMAKAWA NAOKI [JP]) 23 August 2007 (2007-08-23) abstract paragraphs [0060] - [0064]; claim 1 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 11 November 2016		Date of mailing of the international search report 22/11/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/000145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007197742 A1	23-08-2007	AT 404635 T	15-08-2008
		CN 101070429 A	14-11-2007
		EP 1820824 A1	22-08-2007
		KR 20070083209 A	23-08-2007
		TW 200801118 A	01-01-2008
		US 2007197742 A1	23-08-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/000145

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D183/04 C08G77/38 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2007/197742 A1 (YAMAKAWA NAOKI [JP]) 23 août 2007 (2007-08-23) abrégé alinéas [0060] - [0064]; revendication 1 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 novembre 2016		22/11/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Dalet, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/000145

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007197742 A1	23-08-2007	AT 404635 T	15-08-2008
		CN 101070429 A	14-11-2007
		EP 1820824 A1	22-08-2007
		KR 20070083209 A	23-08-2007
		TW 200801118 A	01-01-2008
		US 2007197742 A1	23-08-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 セバスチャン・マロ

フランス国69008リヨン、リュ・サントス・デュモン16

Fターム(参考) 4J002 CD15W CP05W CP12X CP13X CP14X DA116 FD010 FD146 GF00 GH00

GH01 GH02

4J038 DL031 GA07 KA04 NA10 NA12 PB06 PC08 PC10