

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7693181号  
(P7693181)

(45)発行日 令和7年6月17日(2025.6.17)

(24)登録日 令和7年6月9日(2025.6.9)

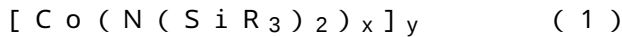
|                                      |       |           |                                   |       |   |
|--------------------------------------|-------|-----------|-----------------------------------|-------|---|
| (51)国際特許分類                           |       |           | F I                               |       |   |
| C 0 7 F                              | 7/08  | (2006.01) | C 0 7 F                           | 7/08  | W |
| B 0 1 J                              | 31/24 | (2006.01) | B 0 1 J                           | 31/24 | Z |
| C 0 7 F                              | 7/10  | (2006.01) | C 0 7 F                           | 7/08  | Y |
| C 0 7 F                              | 9/58  | (2006.01) | C 0 7 F                           | 7/10  | F |
| C 0 7 F                              | 15/06 | (2006.01) | C 0 7 F                           | 9/58  | B |
| 請求項の数 12 (全25頁) 最終頁に続く               |       |           |                                   |       |   |
| (21)出願番号 特願2024-514023(P2024-514023) |       |           | (73)特許権者 507421304                |       |   |
| (86)(22)出願日 令和4年8月30日(2022.8.30)     |       |           | エルケム・シリコンズ・フランス・エ                 |       |   |
| (65)公表番号 特表2024-533177(P2024-533177  |       |           | スアエス                              |       |   |
| A)                                   |       |           | E L K E M S I L I C O N E S F r a |       |   |
| (43)公表日 令和6年9月12日(2024.9.12)         |       |           | n c e S A S                       |       |   |
| (86)国際出願番号 PCT/FR2022/000077         |       |           | フランス国、エフ - 6 9 0 0 3 ・リヨン         |       |   |
| (87)国際公開番号 WO2023/031525             |       |           | 、アブニユ・ジヨルジュ・ポンビドー・                |       |   |
| (87)国際公開日 令和5年3月9日(2023.3.9)         |       |           | 2 1                               |       |   |
| 審査請求日 令和6年4月30日(2024.4.30)           |       |           | (73)特許権者 524077209                |       |   |
| (31)優先権主張番号 2109057                  |       |           | セベウ・リヨン                           |       |   |
| (32)優先日 令和3年8月31日(2021.8.31)         |       |           | C P E L Y O N                     |       |   |
| (33)優先権主張国・地域又は機関                    |       |           | フランス国 6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、          |       |   |
| フランス(FR)                             |       |           | ブルヴァール・ドゥ 1 1 ノヴァンブル 1            |       |   |
|                                      |       |           | 9 1 8、4 3                         |       |   |
|                                      |       |           | 4 3 B O U L E V A R D D U 1 1 N   |       |   |
|                                      |       |           | 最終頁に続く                            |       |   |

(54)【発明の名称】 コバルト錯体によって触媒されるヒドロシリル化法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも 1 個の官能基を含む不飽和化合物 A を、少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基を含む化合物 B でヒドロシリル化するための方法であって、前記方法は、前記不飽和化合物 A と、前記化合物 B と、次式 ( 1 ) のコバルト化合物 C :



( 式中、

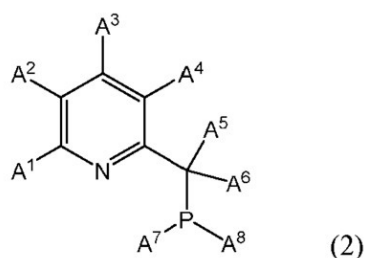
・記号 R は、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は 1 ~ 1 2 個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、

・ x = 1、2 又は 3 であり、

・ y = 1 又は 2 である。 ) と、

次式 ( 2 ) の化合物 D :

## 【化 1】



(式中、

・  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ は、互いに独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、ハロゲン及び式 $O A^9$ (ここで、 $A^9$ は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。)のアルコキシ基から選択され、

・  $A^5$ 及び $A^6$ は、互いに独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、及び7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基から選択され、

・  $A^7$ 及び $A^8$ は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 $O A^{10}$ (ここで、 $A^{10}$ は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。)のアルコキシ基から選択される。)と、

次式(3)の化合物E：



(式中、 $R'$ は、水素原子を表し、又は $R'$ は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 $Si(A^{11})_3$ (ここで、各 $A^{11}$ は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)のシリル基よりなる群から選択される。)と

を接触させることからなる工程を含む方法。

## 【請求項2】

前記化合物Eが水である、請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

前記化合物Eが次式(3)：



(式中、 $R'$ は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 $Si(A^{11})_3$ (ここで、各 $A^{11}$ は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)のシリル基よりなる群から選択される。)

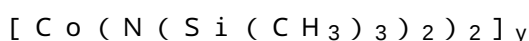
のアルコール又はシラノールである、請求項1に記載の方法。

## 【請求項4】

前記化合物Eが、 $0.1 \sim 50.0$ の(化合物E)/(コバルト化合物Cにより与えられるCo元素)モル比で存在する、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

## 【請求項5】

前記コバルト化合物Cが次式：



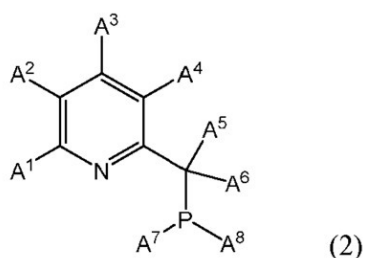
(式中、 $y$ は1又は2に等しい。)

によって表される、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

## 【請求項6】

前記化合物 D が次式 ( 2 ) :

【化 2】



10

( 式中、

- ・ A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、水素原子であり、
- ・ A<sup>5</sup>及びA<sup>6</sup>は、水素原子であり、
- ・ A<sup>7</sup>及びA<sup>8</sup>は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式O A<sup>10</sup> (ここで、A<sup>10</sup>は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基から選択される。) によって表される、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記不飽和化合物 A がオルガノポリシロキサンではなく、かつ、2～40個の炭素原子を含み、芳香環の一部ではない1個以上のアルケン又はアルキン不飽和を含み、ハロゲン原子により1以上置換されていてよく、1個以上の炭素原子がヘテロ原子、典型的には酸素原子、窒素原子又はケイ素原子により置換されていてよい炭化水素化合物から選択される、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 8】

前記化合物 E が 0 . 1 ～ 1 0 0 の ( 化合物 E ) / ( コバルト化合物 C によって与えられる Co 元素 ) モル比で存在する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記不飽和化合物 A が 1 個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

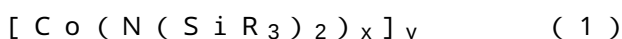
30

【請求項 10】

前記化合物 E が 0 . 5 ～ 3 0 0 の ( 化合物 E ) / ( コバルト化合物 C によって与えられる Co 元素 ) モル比で存在する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも1個の官能基を含む少なくとも1種の不飽和化合物 A と、少なくとも1個のヒドロシリル官能基を含む化合物 B と、次式 ( 1 ) のコバルト化合物 C :

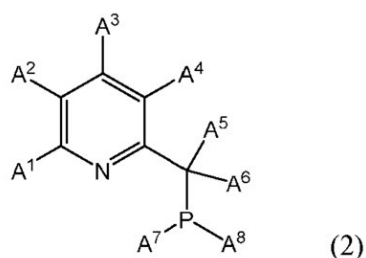


( 式中、

- ・ 記号 R は、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、
  - ・ x = 1、2又は3であり、
  - ・ y = 1又は2である。) と、
- 次式 ( 2 ) の化合物 D :

40

## 【化 3】



( 式中、

・  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  は、互いに独立して、水素原子、1～8 個の炭素原子を有するアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するアリール基、7～24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、ハロゲン及び式  $OA^9$  (ここで、 $A^9$  は 1～8 個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基から選択され、

・  $A^5$  及び  $A^6$  は、互いに独立して、水素原子、1～8 個の炭素原子を有するアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するアリール基、及び 7～24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基から選択され、

・  $A^7$  及び  $A^8$  は、互いに独立して、1～8 個の炭素原子を有するアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するアリール基、7～24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式  $OA^{10}$  (ここで、 $A^{10}$  は 1～8 個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基から選択される。) と、

次式 ( 3 ) の化合物 E :



( 式中、 $R'$  は、水素原子を表し、又は  $R'$  は、1～8 個の炭素原子を有するアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12 個の炭素原子を有するアリール基、7～24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式  $Si(A^{11})_3$  (ここで、各  $A^{11}$  は、互いに独立して、1～8 個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。) のシリル基よりなる群から選択される。) と

を含む組成物。

## 【請求項 12】

前記化合物 E が、0.1～50.0 の ( 化合物 E ) / ( コバルト化合物 C により与えられる Co 元素 ) モル比で存在する、請求項 11 に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 技術分野

本発明は、アルケン又はアルキン化合物と、ケイ素原子に結合した少なくとも 1 個の水素原子を含む化合物とのヒドロシリル化反応に関する。特に、本発明は、これらの反応のための新規なタイプの触媒の使用に関する。これらの触媒は、特にシリコン組成物を架橋によって硬化させることができる。

## 【背景技術】

## 【0002】

## 従来技術

ヒドロシリル化反応 ( 重付加反応ともいう ) 中に、不飽和化合物、すなわち少なくとも 1 つの二重結合又は三重結合不飽和を含む化合物が、少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基、すなわちケイ素原子に結合した水素原子を含む化合物と反応する。この反応は、例えば、アルケン不飽和の場合には、次式によって説明でき：

10

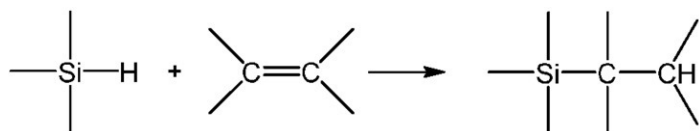
20

30

40

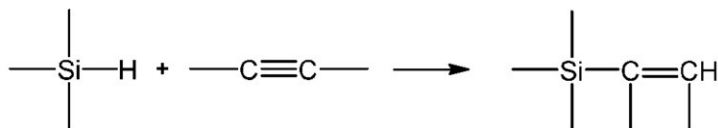
50

## 【化 1】



又は、アルキン不飽和の場合には、次式によって説明できる：

## 【化 2】



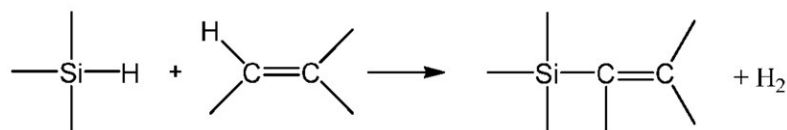
10

。

## 【0003】

ヒドロシリル化反応は、脱水素的シリル化反応を伴うことがあり、それに置き換わる場合もある。この反応は次式によって説明できる：

## 【化 3】



20

。

## 【0004】

ヒドロシリル化反応は、特に、アルケニル又はアルキニル単位を有するオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル官能基を有するオルガノポリシロキサンとを含むシリコン組成物を架橋するために使用される。

## 【0005】

不飽和化合物のヒドロシリル化反応は、典型的には、金属触媒又は有機金属触媒を用いた触媒作用によって実施される。現在、この反応に適した触媒は白金触媒である。したがって、特にアルケンのヒドロシリル化のためのほとんどの工業的なヒドロシリル化プロセスは、Speierヘキサクロロ白金酸又は一般式  $\text{Pt}_2(\text{ジビニルテトラメチルジシロキサン})_3$  (又は  $\text{Pt}_2(\text{DV TMS})_3$  と略記) のカールシュテット  $\text{Pt}(0)$  錯体によって触媒される。

30

## 【0006】

2000年代に入り、白金-カルベン錯体の製造により、より安定した触媒の入手が可能になった(例えば、国際公開第01/42258号参照)。

## 【0007】

しかし、白金を含む金属触媒又は有機金属触媒の使用には依然として問題がある。白金は高価な金属であり、その希少性はますます高まっており、そのコストも莫大に上昇している。そのため、工業的規模での使用は困難である。したがって、反応に必要な触媒の量を、収率や反応速度を低下させることなく、最小限にすることが望まれている。カールシュテット触媒に代わるものを見出すために、数多くの研究が実施されてきた。

40

## 【0008】

このような背景から、アルケンのヒドロシリル化を実施するための新規触媒を見出すために研究が長年行われてきた。

## 【0009】

国際公開第2018/115601号には、ヒドロシリル化及び/又は脱水素シリル化触媒としての新規なコバルト系触媒の使用が記載されている。これらの新規触媒は、一般式  $[\text{Co}(\text{N}(\text{SiR}_3)_2)_x]_y$  によって表され、式中、記号Rは、同一であっても異なる

50

っていてもよく、水素原子又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、xは1、2又は3に等しく、yは1又は2に等しい。本発明者は、これらの新規触媒が、有利には溶媒なしで（これらの触媒はシリコンオイルへの良好な溶解度を有するため）、ヒドロシリル化反応及び／又は脱水素的シリル化反応を効果的に触媒できることを実証した。しかしながら、これらの化合物は空気及び水の非存在下で製造され、取り扱われた。ヒドロシリル化及び／又は脱水素的シリル化プロセスは、グローブボックス内において不活性雰囲気下で実施される。実施例は全て、不活性雰囲気下、グローブボックス内及び／又は密閉ピルボックス内で実施された。

【0010】

同様に、コバルト触媒は、Yang Liu及びLiang Dengによる論文「Mode of Activation of Cobalt(II) Amides for Catalytic Hydrosilylation of Alkenes with Tertiary Silanes」(J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 1798-180)に記載されている。反応は厳密な無水条件下、乾燥窒素の不活性雰囲気下、特にグローブボックス内で実施された。溶媒を使用前に乾燥させ、脱気した（同論文、Supporting Informationを参照）。

【0011】

したがって、従来技術に記載されている触媒は、空気及び水のない無水条件下で製造、貯蔵、使用されなければならないという技術的な先入観がある。さらに、他の試薬や任意の溶媒は、使用前に乾燥させなければならない。工業的な観点からは、このような条件を満たすことは困難であり、コストもかかる。

【0012】

さらに、ヒドロシリル化触媒に記載した他の文献を挙げることができる。国際公開第2016/099727号には、式 $R_1P-X-N=C(R^2)-Y$ の特定の配位子を使用することを特徴とする、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル又はルテニウムをベースとするヒドロシリル化触媒が記載されている。国際公開第2005/028544号には、コバルト、ロジウム、ルテニウム、白金及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属を含み、不活性担体上に堆積される不均一系触媒組成物であって、ヒドロシリル化が少なくとも1種の無機非求核塩基及び任意に水の存在下で実施されることを特徴とするものが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】国際公開第01/42258号

【文献】国際公開第2018/115601号

【文献】国際公開第2016/099727号

【文献】国際公開第2005/028544号

【非特許文献】

【0014】

【文献】Yang Liu及びLiang Deng, 「Mode of Activation of Cobalt(II) Amides for Catalytic Hydrosilylation of Alkenes with Tertiary Silanes」, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 1798-180

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0015】

発明の概要

全ての予想に反して、本発明者は、上記のコバルト触媒が、水、アルコール又はシラノールの存在下で有利に使用できることを見出した。

【0016】

10

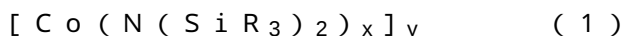
20

30

40

50

したがって、本発明は、アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも1個の官能基を含む不飽和化合物(A)を、少なくとも1個のヒドロシリル官能基を含む化合物(B)でヒドロシリル化するための方法であって、前記方法は、前記不飽和化合物(A)と、前記化合物(B)と、次式(1)のコバルト化合物(C)：



(式中、

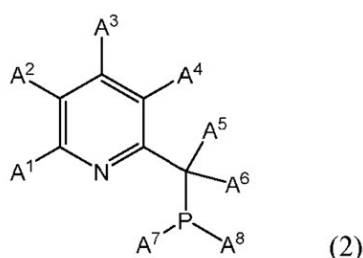
・記号Rは、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、

・ $x = 1, 2$ 又は3であり、

・ $y = 1$ 又は2である。)と、

次式(2)の化合物(D)：

【化4】



(式中、

・ $A^1, A^2, A^3$ 及び $A^4$ は、互いに独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、ハロゲン及び式 $\text{O}A^9$ (ここで、 $A^9$ は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。)のアルコキシ基から選択され、

・ $A^5$ 及び $A^6$ は、互いに独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、及び7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基から選択され、

・ $A^7$ 及び $A^8$ は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 $\text{O}A^{10}$ (ここで、 $A^{10}$ は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。)のアルコキシ基から選択される。)と、

次式(3)の化合物(E)：

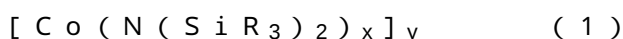


(式中、 $\text{R}'$ は、水素原子を表し、又は $\text{R}'$ は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 $\text{Si}(A^{11})_3$ (ここで、各 $A^{11}$ は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)のシリル基よりなる群から選択される。)と

を接触させることからなる工程を含む方法に関する。

【0017】

さらに、本発明は、アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも1個の官能基を含む少なくとも1種の不飽和化合物(A)と、少なくとも1個のヒドロシリル官能基を含む化合物(B)と、次式(1)のコバルト化合物(C)：



(式中、

・記号Rは、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、

・ $x = 1, 2$ 又は3であり、

10

20

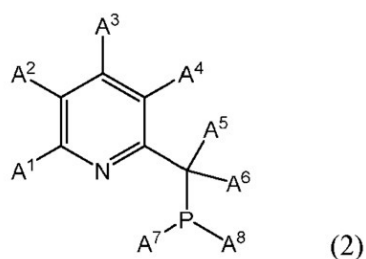
30

40

50

・  $y = 1$  又は  $2$  である。 ) と、  
次式 ( 2 ) の化合物 ( D ) :

【化 5】



10

( 式中、

・  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  は、互いに独立して、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、ハロゲン及び式  $OA^9$  ( ここで、 $A^9$  は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である。 ) のアルコキシ基から選択され、

・  $A^5$  及び  $A^6$  は、互いに独立して、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、及び 7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基から選択され、

20

・  $A^7$  及び  $A^8$  は、互いに独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式  $OA^{10}$  ( ここで、 $A^{10}$  は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である。 ) のアルコキシ基から選択される。 ) と、

次式 ( 3 ) の化合物 ( E ) :

$R' - OH$  ( 3 )

( 式中、 $R'$  は、水素原子を表し、又は  $R'$  は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式  $Si(A^{11})_3$  ( ここで、各  $A^{11}$  は、互いに独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。 ) のシリル基よりなる群から選択される。 ) と

30

を含む組成物に関するものでもある。

【発明を実施するための形態】

【0018】

発明の詳細な説明

本文中の記号  $\rightarrow$  は、配位子に自由電子対が存在することによる共有配位結合を表す。

【0019】

本明細書では、技術分野の標準的な表記に従って、記号「N」は窒素原子を表し、記号「Co」はコバルト原子を表し、記号「H」は水素原子を表し、記号「P」はリン原子を表す。

40

【0020】

別段の指示がない限り、本説明に係るシリコンオイルの粘度は全て、25 における「ニュートン」動粘度量、すなわち、それ自体既知の方法で、ブルックフィールド粘度計を用いて、測定される粘度が速度勾配に依存しない程度に十分低い剪断速度勾配で測定される動粘度に相当する。

【0021】

描写はしないが、本明細書に記載される化合物の可能な互変異性形態は、本発明の範囲内に含まれる。

【0022】

本発明において、アルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。アルキル基は

50

、好ましくは 1 ~ 30 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 12 個の炭素原子、さらに好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を含む。アルキル基は、例えば、次の基から選択できる：メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、s - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル、n - ウンデシル及び n - ドデシル。

#### 【0023】

本発明において、シクロアルキル基は単環式又は多環式とすることができ、好ましくは単環式又は二環式とすることができ、好ましくは 3 ~ 30 個の炭素原子を含み、より好ましくは 3 ~ 8 個の炭素原子を含む。シクロアルキル基は、例えば、次の基から選択できる：シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、アダマンチル及びノルボルニル。

10

#### 【0024】

本発明において、アリール基は単環式又は多環式とすることができ、好ましくは単環式とすることができ、好ましくは 6 ~ 30 個の炭素原子、より好ましくは 6 ~ 18 個の炭素原子を含む。アリール基は、非置換であるか、又はアルキル基によって 1 以上置換されていてよい。アリール基は、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ジイソプロピルフェニル基及びトリイソプロピルフェニル基から選択できる。

#### 【0025】

本発明において、アリールアルキル基は、好ましくは 6 ~ 30 個の炭素原子、より好ましくは 7 ~ 20 個の炭素原子を含む。アリールアルキル基は、例えば、次の基から選択できる：ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル及びナフチルプロピル。

20

#### 【0026】

本発明において、ハロゲン原子は、例えば、フッ素、臭素、塩素及びヨウ素よりなる群から選択でき、フッ素が好ましい。フッ素置換アルキル基は、例えば、トリフルオロプロピルとすることができ、

#### 【0027】

本発明は、不飽和化合物 (A) と少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基を含む化合物 (B) とをヒドロシリル化するための新規な方法であって、以下で説明するように、化合物 (D) 及び化合物 (E) の存在下でコバルト化合物 (C) によって触媒されるものである。

30

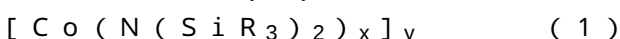
#### 【0028】

ヒドロシリル化反応は、脱水素的シリル化反応を伴ってもよい。後述する化合物 (D) 及び化合物 (E) の存在下でのコバルト化合物 (C) は、アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも 1 個の官能基を含む不飽和化合物 (A) と、少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基を含む化合物 (B) との脱水素的シリル化反応用の触媒としても有利に使用できる。本明細書において、特に断りのない限り、ヒドロシリル化反応に関するコメントや説明は、脱水素的シリル化反応にも当てはまる。

#### 【0029】

コバルト化合物 (C) は次式によって表される：

40



式中、

- ・記号 R は、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は 1 ~ 12 個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、
- ・ x = 1、2 又は 3 であり、
- ・ y = 1 又は 2 である。

#### 【0030】

好ましくは、記号 R は、同一でも異なってもよく、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、3 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、及び 7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基よりな

50

る群から選択される。より好ましくは、記号 R は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、キシリル基、トリル基及びフェニル基よりなる群から選択される。さらに好ましくは、R 基はメチルである。

【 0 0 3 1 】

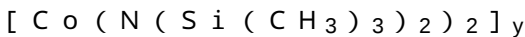
この式 ( 1 ) において、コバルトは + I 、 + I I 又は + I I I の酸化状態であってもよい。

【 0 0 3 2 】

好ましい実施形態によれば、 $x = 2$  である。コバルト化合物 ( C ) は、式  $[Co(N(SiR_3)_2)_2]_y$  を有し、R 及び y は上で定義した通りである。このとき、コバルトは + I I 酸化状態にある。

【 0 0 3 3 】

非常に好ましい実施形態によれば、コバルト化合物 ( C ) は、以下の式で表される：



式中、y は 1 又は 2 に等しい。

【 0 0 3 4 】

コバルト化合物 ( C ) は、商業的に入手することができ、又は当業者に知られている若しくは文献に記載されている任意の方法に従って製造できる。一実施形態によれば、コバルト化合物 ( C )  $[Co(N(Si(CH_3)_3)_2)_2]_y$  は、ハロゲン化コバルト、例えば塩化コバルト  $CoCl_2$  を、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド  $LiN(SiMe_3)_2$  と反応させることによって製造できる。この合成は、ヒドロシリル化反応の前に行ってもよいし、不飽和化合物 ( A ) の存在下においてその場でコバルト化合物 ( C ) を合成してもよい。

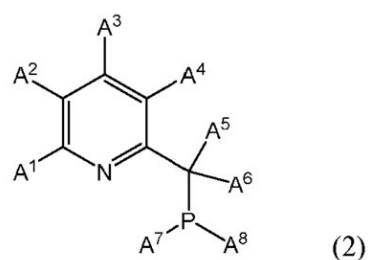
【 0 0 3 5 】

コバルト化合物 ( C ) によって与えられるコバルト元素のモル濃度は、不飽和化合物 ( A ) が保持する不飽和の総モル数に対して、0.01 モル% ~ 15 モル%、より好ましくは 0.05 モル% ~ 10 モル%、さらに好ましくは 0.1 モル% ~ 8 モル% であってよい。別の変形例によれば、本発明に係る方法において使用されるコバルトの量は、化合物 ( A ) 、 ( B ) 、 ( C ) 、 ( D ) 及び ( E ) の総重量に対して、溶媒の任意の存在を考慮せずに、重量基準で、10 ppm ~ 3000 ppm、より好ましくは 20 ppm ~ 2000 ppm、さらに好ましくは 20 ppm ~ 1000 ppm である。好ましい変形例によれば、本発明に係る方法において、白金、パラジウム、ルテニウム又はロジウムをベースとする化合物は使用されない。反応媒体中の白金、パラジウム、ルテニウム又はロジウムをベースとする化合物の量は、例えば、コバルト化合物 ( C ) の重量に対して 0.1 重量% 未満、好ましくは 0.01 重量% 未満、より好ましくは 0.001 重量% 未満である。

【 0 0 3 6 】

本発明に係る化合物 ( D ) は、次式 ( 2 ) によって表される。

【 化 6 】



式中、

・ A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> 及び A<sup>4</sup> は、互いに独立して、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、ハロゲン及び式 O A<sup>9</sup> (ここで、A<sup>9</sup> は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基が

ら選択され、

- ・  $A^5$  及び  $A^6$  は、互いに独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、及び7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基から選択され、
- ・  $A^7$  及び  $A^8$  は、互いに独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式  $OA^{10}$  (ここで、 $A^{10}$  は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基から選択される。

【0037】

好ましくは、上記式(2)において

- ・  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  及び  $A^4$  は水素原子であり、
- ・  $A^5$  及び  $A^6$  は水素原子であり、
- ・  $A^7$  及び  $A^8$  は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、7～24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式  $OA^{10}$  (ここで  $A^{10}$  は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基から選択され、好ましくは、 $A^7$  及び  $A^8$  は、*t*-ブチル基、イソプロピル基、メチル基、エチル基、フェニル基及びシクロヘキシル基から選択される。

【0038】

さらに好ましくは、化合物(D)は、次式(4)～(9)の化合物から選択される。

10

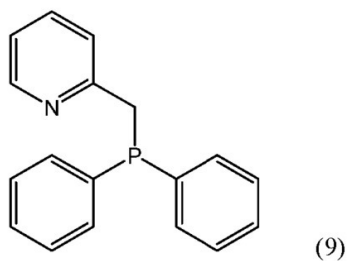
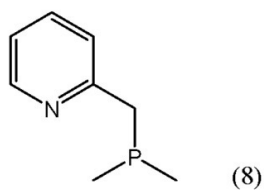
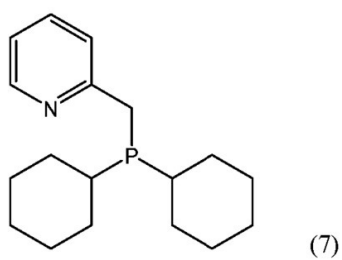
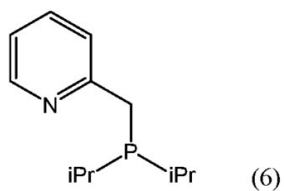
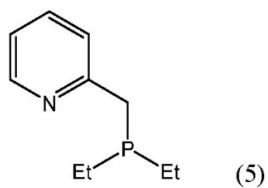
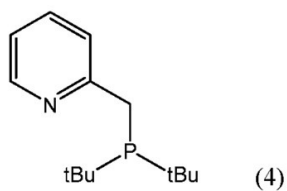
20

30

40

50

## 【化 7】



## 【 0 0 3 9 】

任意の一つの理論によって限定されることを望むものではないが、化合物（C）と化合物（D）とは、部分的に又は完全に反応して錯体を形成することができる。化合物（D）は、窒素原子、リン原子、又はその両方が有する自由電子対を介してコバルトを配位することができる配位子として作用することができる。このようにして、下記式（10）で表されるコバルト錯体（C'）を得ることができる。

10

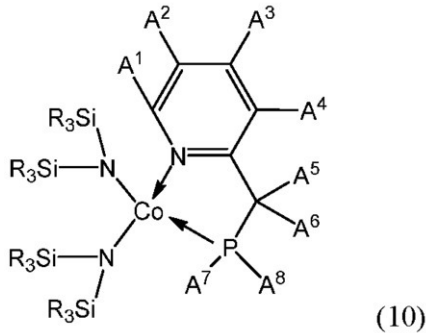
20

30

40

50

## 【化 8】



10

式中、R、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>、A<sup>6</sup>、A<sup>7</sup>及びA<sup>8</sup>は上記の意味を有する。

## 【0040】

錯体(C')は、不飽和化合物(A)と少なくとも1個のヒドロシリル官能基を含む化合物(B)とのヒドロシリル化反応を有利に触媒できる。

## 【0041】

第1の実施形態によれば、化合物(C)及び(D)は、ヒドロシリル化反応の前に混合することができ、錯体(C')は、化合物(A)と化合物(B)とのヒドロシリル化反応に使用する前に、任意に分離及び精製できる。

## 【0042】

第2の実施形態によれば、化合物(D)を反応物(A)及び(B)ならびに化合物(C)とともに反応媒体に導入することができる。次いで、ヒドロシリル化反応中に、その場での錯体形成が可能である。

20

## 【0043】

本発明に係るヒドロシリル化方法の実施中に、化合物(D)と、化合物(C)によって与えられるコバルト元素とのモル比は、0.5~4、好ましくは0.8~3.5、さらに好ましくは1.5~3であつてもよい。

## 【0044】

本発明に係るヒドロシリル化方法は、以下で説明する次式(3)の化合物(E)の存在下で実施される：

30



式中、R'は、水素原子を表し、又はR'は、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、6~12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6~12個の炭素原子を有するアリール基、7~24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式Si(A<sup>11</sup>)<sub>3</sub>(ここで、各A<sup>11</sup>は、互いに独立して、1~8個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)のシリル基よりなる群から選択される。

## 【0045】

第1の実施形態によれば、R'は水素原子を表す。そのときに、化合物(E)は水である。

## 【0046】

驚くべきことに、上記のコバルト触媒を用いたヒドロシリル化反応は、水の存在下でも実施できることが実証された。制御された量の水を加えることで、反応の転化率や選択率に関してさらに良好な性能を達成することも可能になる。

40

## 【0047】

さらに、水はアルコール又はシラノールに置き換えてもよいことが分かった。第2の実施形態によれば、R'は、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、6~12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6~12個の炭素原子を有するアリール基、7~24個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式Si(A<sup>11</sup>)<sub>3</sub>(ここで、各A<sup>11</sup>は、互いに独立して、1~8個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)のシリル基から選択される基を表す。好ましくは、R'は、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、フ

50

エニル、ベンジル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル及びトリ - t - ブチルシリルよりなる群から選択できる。

【 0 0 4 8 】

本発明に係るヒドロシリル化反応中に、化合物 ( E ) は、好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 0 、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 の ( 化合物 ( E ) ) / ( コバルト化合物 ( C ) ) により与えられる C o 元素 ) モル比で存在する。この比率は、化合物 ( A ) 及び ( B ) の性質に応じて調節できる。

【 0 0 4 9 】

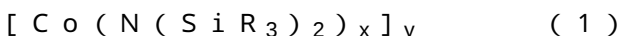
第 1 の実施形態によれば、不飽和化合物 ( A ) はオルガノポリシロキサンではない。不飽和化合物 ( A ) は、好ましくは、2 ~ 4 0 個の炭素原子、より好ましくは 2 ~ 1 2 個の炭素原子を含み、芳香環の一部ではない 1 個以上のアルケン又はアルキン不飽和を含み、ハロゲン原子により 1 以上置換されていてよく、1 個以上の炭素原子がヘテロ原子、典型的には酸素原子、窒素原子又はケイ素原子により置換されていてもよい炭化水素化合物から選択される。この第 1 の実施形態によれば、化合物 ( E ) は、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 、好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 の ( 化合物 ( E ) ) / ( コバルト化合物 ( C ) ) によって与えられる C o 元素 ) モル比で存在する。

【 0 0 5 0 】

第 2 の実施形態によれば、不飽和化合物 ( A ) は、1 個以上のアルケン官能基、好ましくは少なくとも 2 個のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物であってもよい。この実施形態によれば、化合物 ( E ) は、好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 0 、好ましくは 5 ~ 1 0 0 の ( 化合物 ( E ) ) / ( コバルト化合物 ( C ) ) によって与えられる C o 元素 ) モル比で存在する。

【 0 0 5 1 】

また、本発明は、アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも 1 個の官能基を含む少なくとも 1 種の不飽和化合物 ( A ) と、少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基を含む化合物 ( B ) と、次式 ( 1 ) のコバルト化合物 ( C ) :

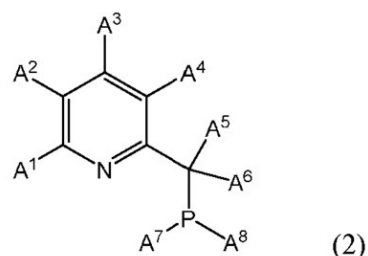


( 式中、

- ・ 記号 R は、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は 1 ~ 1 2 個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、
- ・  $x = 1, 2$  又は 3 であり、
- ・  $y = 1$  又は 2 である。 ) と、

次式 ( 2 ) の化合物 ( D ) :

【 化 9 】



( 式中、

- ・  $A^1, A^2, A^3$  及び  $A^4$  は、互いに独立して、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 1 2 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 1 2 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 2 4 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、ハロゲン及び式 O  $A^9$  ( ここで、 $A^9$  は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である。 ) のアルコキシ基から選択され、
- ・  $A^5$  及び  $A^6$  は、互いに独立して、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 1 2 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 1 2 個の炭素原子を有するアリー

ル基、及び 7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基から選択され、  
 ・ A<sup>7</sup>及び A<sup>8</sup>は、互いに独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 O A<sup>10</sup> (ここで、A<sup>10</sup>は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である。) のアルコキシ基から選択される。) と、

次式 (3) の化合物 (E) :



(式中、R' は、水素原子を表し、又は R' は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 24 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び式 Si (A<sup>11</sup>)<sub>3</sub> (ここで、各 A<sup>11</sup>は、互いに独立して、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。) のシリル基よりなる群から選択される。) と

を含む組成物に関するものでもある。

#### 【0052】

本発明に係るヒドロシリル化方法において使用される不飽和化合物 (A) は、芳香環の一部ではない少なくとも 1 個のアルケン又はアルキン不飽和を含む化合物である。不飽和化合物 (A) は、アルケン官能基及びアルキン官能基から選択される少なくとも 1 個の官能基、好ましくはアルケン官能基から選択される少なくとも 1 個の官能基を含む。このものは当業者に知られているもの、及びヒドロシリル化反応を妨害し、実際に阻害する可能性のある反応性化学官能基を含まないものから選択できる。

#### 【0053】

一実施形態によれば、不飽和化合物 (A) は、1 個以上のアルケン官能基及び 2 ~ 40 個の炭素原子を含む。別の実施形態によれば、不飽和化合物 (A) は、1 個以上のアルキン官能基及び 2 ~ 40 個の炭素原子を含む。好ましくは、不飽和化合物 (A) は、2 ~ 40 個の炭素原子、より好ましくは 2 ~ 12 個の炭素原子を含み、芳香族環の一部ではない 1 個以上のアルケン又はアルキン不飽和を含み、ハロゲン原子で 1 以上置換されていてよく、1 個以上の炭素原子がヘテロ原子、典型的には酸素原子、窒素原子又はケイ素原子で置換されていてよい炭化水素化合物から選択できる。

#### 【0054】

不飽和化合物 (A) は、好ましくは、アセチレン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキルのアクリレート及びメタクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸、アルケン、好ましくはオクテン、より好ましくは 1 - オクテン、アリルアルコール、アリルアミン、アリルグリシジルエーテル、N - アリルピペリジン、立体障害 N - アリルピペリジン誘導体、スチレン、好ましくは α - メチルスチレン、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン、塩素化アルケン、好ましくは塩化アリル、フッ素化アルケン、好ましくは 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - ノナフルオロ - 1 - ヘプテンよりなる群から選択できる。

#### 【0055】

不飽和化合物 (A) は、ビニルペンタメチルジシロキサン、ジビニルテトラメチルジシロキサンなどのジシロキサンとすることができる。

#### 【0056】

不飽和化合物 (A) は、数個のアルケン官能基、好ましくは 2 個又は 3 個のアルケン官能基を含む化合物から選択でき、特に好ましくは、化合物 (A) は次の化合物から選択される。

10

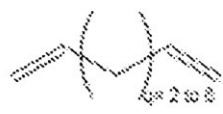
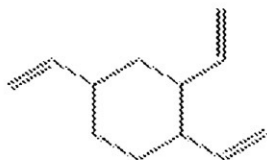
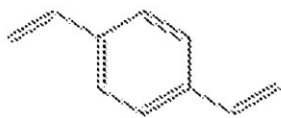
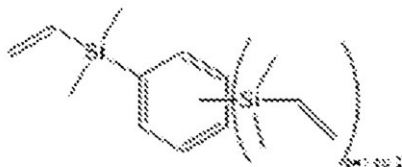
20

30

40

50

## 【化 10】



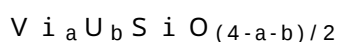
10

20

## 【0057】

好ましい一実施形態によれば、不飽和化合物(A)は、1個以上のアルケン官能基、好ましくは少なくとも2個のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物とすることができる。アルケンのヒドロシリル化反応は、シリコン化学の重要な反応の一つである。これは、SiH官能基を有するオルガノポリシロキサンとアルケニル官能基を有するオルガノポリシロキサンとを架橋してネットワークを形成し、材料に機械的性質を付与するだけでなく、SiH官能基を有するオルガノポリシロキサンを官能化して、その物性及び化学的性質を改変することを可能にする。前記オルガノポリシロキサン化合物は、特に、

30



(式中、

$V_i$ は、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、好ましくはビニル基であり、

$U$ は、1～12個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、エチル基又はプロピル基などの1～8個の炭素原子を有するアルキル基、3～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、及び6～12個の炭素原子を有するアリール基から選択され、

$a = 1, 2$ 又は3、好ましくは $a = 1$ 又は2； $b = 0, 1$ 又は2；及び合計 $a + b = 1, 2$ 又は3である。)と、

40

・任意に次式の単位： $U_c Si O_{(4-c)/2}$

(式中、 $U$ は上記と同じ意味を有し、 $c = 0, 1, 2$ 又は3である。)と

から構成される。

## 【0058】

上記の式において、複数の $U$ 基が存在する場合、それらは互いに同一でも異なっていてよいものとする。

## 【0059】

1個以上のアルケン官能基を含む化合物は、 $V_i_2 Si O_{2/2}$ 、 $V_i U Si O_{2/2}$ 及び $U_2 Si O_{2/2}$ シロキシル単位よりなる群から選択される「D」及び「D<sup>Vi</sup>」シロキシル単位と、 $V_i U_2 Si O_{1/2}$ 、 $V_i_2 U Si O_{1/2}$ 及び $U_3 Si O_{1/2}$ シロキシル単位よりなる群か

50

ら選択される末端「M」及び「M<sup>Vi</sup>」シロキシル単位とから本質的になる直鎖構造を有することができる。記号V i 及びUは上記の通りである。

【0060】

末端「M」及び「M<sup>Vi</sup>」シロキシル単位の例としては、トリメチルシロキシ基、ジメチルフェニルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基又はジメチルヘキセニルシロキシ基を挙げることができる。

【0061】

「D」及び「D<sup>Vi</sup>」シロキシル単位の例としては、ジメチルシロキシ基、メチルフェニルシロキシ基、メチルビニルシロキシ基、メチルブテニルシロキシ基、メチルヘキセニルシロキシ基、メチルデセニルシロキシ基又はメチルデカジエニルシロキシ基を挙げること

10

【0062】

本発明に係る1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物であることができる直鎖オルガノポリシロキサンの例は、以下の通りである：

- ・ジメチルビニルシリル末端ポリ（ジメチルシロキサン）；
- ・ジメチルビニルシリル末端ポリ（ジメチルシロキサン - コ - メチルフェニルシロキサン）；
- ・ジメチルビニルシリル末端ポリ（ジメチルシロキサン - コ - メチルビニルシロキサン）；
- ・トリメチルシリル末端ポリ（ジメチルシロキサン - コ - メチルビニルシロキサン）；及び
- ・環状ポリ（メチルビニルシロキサン）。

20

【0063】

最も推奨される態様において、1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物は、末端ジメチルビニルシリル単位を含む。さらに好ましくは、1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物は、ジメチルビニルシリル末端ポリ（ジメチルシロキサン）である。

【0064】

シリコーンオイルの粘度は、一般に、1 mPa・s ~ 2,000,000 mPa・s である。好ましくは、1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物は、25 で20 mPa・s ~ 100000 mPa・s、好ましくは25 で20 mPa・s ~ 80000 mPa・s、より好ましくは100 mPa・s ~ 50000 mPa・s の動的粘度を有するシリコーンオイルである。

30

【0065】

任意に、1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物は、さらに、「T」（U Si O<sub>3/2</sub>）シロキシル単位及び/又は「Q」（Si O<sub>4/2</sub>）シロキシル単位を含むことができる。U記号は上記の通りである。そして、1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物は、分岐構造を有する。

【0066】

本発明に係る1個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物である、樹脂とも呼ばれる分岐オルガノポリシロキサンの例は以下の通りである：

- ・MD<sup>Vi</sup>Q、ここで、ビニル基はD単位に含まれる、
- ・MD<sup>Vi</sup>TQ、ここで、ビニル基はD単位に含まれる、
- ・MM<sup>Vi</sup>Q、ここで、ビニル基はM単位の一部に含まれる、
- ・MM<sup>Vi</sup>TQ、ここでビニル基はM単位の一部に含まれる、
- ・MM<sup>Vi</sup>DD<sup>Vi</sup>Q、ここで、ビニル基はM単位及びD単位の一部に含まれる、
- ・及びそれらの混合物；

40

ここで、M<sup>Vi</sup> = 式(U)<sub>2</sub>(ビニル)SiO<sub>1/2</sub>のシロキシル単位、D<sup>Vi</sup> = 式(U)(ビニル)SiO<sub>2/2</sub>のシロキシル単位、T = 式(U)SiO<sub>3/2</sub>のシロキシル単位、Q = 式SiO<sub>4/2</sub>のシロキシル単位、M = 式(U)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>のシロキシル単位、及びD = 式(U)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>のシロキシル単位であり、Uは上記の通りである。

【0067】

50

好ましくは、１個以上のアルケン官能基を含むオルガノポリシロキサン化合物は、０．００１重量％～３０重量％、好ましくは０．０１重量％～１０重量％、より好ましくは０．０２重量％～５重量％のアルケニル単位の重量含有量を有する。

【００６８】

不飽和化合物（Ａ）は、本発明に従って、少なくとも１個のヒドロシリル官能基を含む化合物（Ｂ）と反応する。

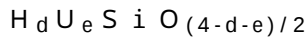
【００６９】

一実施形態によれば、少なくとも１個のヒドロシリル官能基を含む化合物（Ｂ）は、ケイ素原子に結合した少なくとも１個の水素原子を含むシラン又はポリシラン化合物である。「シラン」化合物とは、本発明において、４個の水素原子又は有機置換基に結合したケイ素原子を含む化合物を意味するものとする。「ポリシラン」化合物は、本発明において、少なくとも１個の $\text{Si-Si}$ 単位を有する化合物を意味するものとする。シラン化合物のうち、少なくとも１個のヒドロシリル官能基を含む化合物（Ｂ）は、フェニルシラン、又はモノ－、ジ－若しくはトリアルキルシラン、例えばトリエチルシランとすることができる。

【００７０】

別の実施形態によれば、少なくとも１個のヒドロシリル官能基を含む化合物（Ｂ）は、ケイ素原子に結合した少なくとも１個の水素原子を含むオルガノポリシロキサン化合物であり、オルガノヒドロポリシロキサンとしても知られている。当該オルガノヒドロポリシロキサンは、有利には、

・次式の少なくとも２個のシロキシル単位：



（式中、

Ｕは、１～１２個の炭素原子を有する１価の炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、エチル基又はプロピル基などの１～８個の炭素原子を有するアルキル基、３～８個の炭素原子を有するシクロアルキル基、及び６～１２個の炭素原子を有するアリール基から選択され、

$d = 1, 2$  又は ３、好ましくは  $d = 1$  又は ２； $e = 0, 1$  又は ２；及び  $d + e = 1, 2$  又は ３である。）と、

・任意に次式の単位： $\text{U}_f\text{SiO}_{(4-f)/2}$

（式中、Ｕは上記と同じ意味を有し、 $f = 0, 1, 2$  又は ３である。）と

から構成されるオルガノポリシロキサンであることができる。

【００７１】

上記の式において、いくつかのＵ基が存在する場合、それらは互いに同一でも異なってもよいものとする。優先的には、Ｕは、塩素又はフッ素などの少なくとも１個のハロゲン原子で置換されていてよい、１～８個の炭素原子を有するアルキル基、３～８個の炭素原子を有するシクロアルキル基、及び６～１２個の炭素原子を有するアリール基よりなる群から選択される１価の基を表すことができる。Ｕは、有利には、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よりなる群から選択できる。

【００７２】

上記の式中、記号  $d$  は、好ましくは １ に等しい。

【００７３】

オルガノヒドロポリシロキサンは、直鎖状、分岐状又は環状の構造を有することができる。重合度は好ましくは ２ 以上であり、一般的には ５０００ 以下である。

【００７４】

直鎖重合体に関する場合、これらは、次式  $D : \text{U}_2\text{SiO}_{2/2}$  又は  $D' : \text{UHSiO}_{1/2}$  の単位から選択されるシロキシル単位と、次式  $M : \text{U}_3\text{SiO}_{1/2}$  又は  $M' : \text{UHSiO}_{1/2}$  の単位から選択される末端シロキシル単位とから本質的になり、ここで、Ｕは上記と同じ意味を有する。

## 【 0 0 7 5 】

本発明に係る少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基を含む化合物 ( B ) であることができるオルガノヒドロポリシロキサンのは、以下の通りである：

- ・ヒドロジメチルシリル末端ポリ ( ジメチルシロキサン ) ；
- ・トリメチルシリル末端ポリ ( ジメチルシロキサン - コ - メチルヒドロシロキサン ) ；
- ・ヒドロジメチルシリル末端ポリ ( ジメチルシロキサン - コ - メチルヒドロシロキサン ) ；
- ・トリメチルシリル末端ポリ ( メチルヒドロシロキサン ) ；及び
- ・環状ポリ ( メチルヒドロシロキサン ) 。

## 【 0 0 7 6 】

オルガノヒドロポリシロキサンが分岐構造を有する場合、好ましくは、次式のシリコーン樹脂よりなる群から選択される：

- ・  $M'Q$ 、ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 基によって保持される、
- ・  $MM'Q$ 、ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 単位の一部によって保持される、
- ・  $MD'Q$ 、ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は D 基によって保持される、
- ・  $MD'DQ$ 、ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は D 基の一部によって保持される、
- ・  $MM'TQ$ 、ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 単位の一部によって保持される、

、

- ・  $MM'DD'Q$ 、ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 単位及び D 単位の一部によって保持される、

・ 及びそれらの混合物

ここで、M、M'、D 及び D' は上で定義した通りであり、T：式  $USi_3O_2$  のシロキシル単位及び Q：式  $SiO_{4/2}$  のシロキシル単位であり、ここで、U は上記と同じ意味を有する。

## 【 0 0 7 7 】

好ましくは、オルガノヒドロポリシロキサン化合物は、 $Si-H$  ヒドロシリル官能基の含有量が 0.2 重量% ~ 91 重量%、より好ましくは 3 重量% ~ 80 重量%、さらに好ましくは 15 重量% ~ 70 重量% である。

## 【 0 0 7 8 】

本発明の特定の一実施態様によれば、不飽和化合物 ( A ) 及び少なくとも 1 個のヒドロシリル官能基を含む化合物 ( B ) が、第一に、少なくとも 1 個のケトン官能基、1 個のアルデヒド官能基、1 個のアルケン官能基及び / 又は 1 個のアルキン官能基と、第二に、少なくとも 1 個のケイ素原子及びケイ素原子に結合した少なくとも 1 個の水素原子とを含む 1 種の同じ化合物であることが可能である。この化合物は「二官能性」であると説明することができ、ヒドロシリル化反応によってそれ自体が反応することができる。したがって、本発明は、二官能性化合物自体をヒドロシリル化するための方法に関することもでき、前記二官能性化合物は、第一に、ケトン官能基、アルデヒド官能基、アルケン官能基及びアルキン官能基よりなる群から選択される少なくとも 1 個の官能基 ( 好ましくは、少なくとも 1 個のアルケン官能基及び / 又は少なくとも 1 個のアルキン官能基 ) と、第二に、少なくとも 1 個のケイ素原子及びケイ素原子に結合した少なくとも 1 個の水素原子とを含み、前記方法は、上記のような化合物 ( D ) 及び化合物 ( E ) の存在下でコバルト化合物 ( C ) によって触媒される。

## 【 0 0 7 9 】

二官能性化合物であることができるオルガノポリシロキサンの例は以下の通りである：

- ・ジメチルビニルシリル末端ポリ ( ジメチルシロキサン - コ - ヒドロメチルシロキサン - コ - ビニルメチルシロキサン )、
- ・ジメチルヒドロシリル末端ポリ ( ジメチルシロキサン - コ - ヒドロメチルシロキサン - コ - ビニルメチルシロキサン ) ；及び
- ・トリメチルシリル末端ポリ ( ジメチルシロキサン - コ - ヒドロメチルシロキサン - コ - ( プロピルグリシジルエーテル ) メチルシロキサン ) 。

## 【 0 0 8 0 】

不飽和化合物（Ａ）及び少なくとも１個のヒドロシリル官能基を含む化合物（Ｂ）の使用に関する場合、当業者であれば、これは二官能性化合物の使用も意味することが分かる。

#### 【００８１】

化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）の量は、化合物（Ａ）のアルケン官能基及びアルキン官能基に対する化合物（Ｂ）のヒドロシリル官能基のモル比が、好ましくは１：１０～１０：１、より好ましくは１：５～５：１、さらに好ましくは１：３～３：１となるように制御できる。

#### 【００８２】

ヒドロシリル化反応は、溶媒中又は溶媒の非存在下で実施できる。別の態様では、反応物の一つ、例えば不飽和化合物（Ａ）は溶媒として作用することができる。適切な溶媒は、化合物（Ｂ）と混和性の溶媒である。ヒドロシリル化反応は、１５～３００、好ましくは２０～２４０、より好ましくは５０～２００、より好ましくは５０～１４０、さらに好ましくは５０～１００の温度で実施できる。

#### 【００８３】

本発明の好ましい一実施態様によれば、使用される化合物（Ａ）及び（Ｂ）は、上で定義したオルガノポリシロキサンから選択される。この場合、三次元ネットワークが形成され、その結果、組成物が硬化する。架橋は、組成物を構成する媒体の緩やかな物理的变化を伴う。その結果、本発明に係る方法を使用して、エラストマー、ゲル、発泡体などを得ることができる。この場合、架橋シリコーン材料が得られる。用語「架橋シリコーン材料」とは、少なくとも２個の不飽和結合を有するオルガノポリシロキサンと少なくとも３個のヒドロシリル単位を有するオルガノポリシロキサンとを含む組成物を架橋及び／又は硬化させることによって得られる任意のシリコーン系生成物を意味するものとする。架橋されたシリコーン材料は、例えば、エラストマー、ゲル又は発泡体であることができる。

#### 【００８４】

化合物（Ａ）及び（Ｂ）が上で定義したようなオルガノポリシロキサンから選択される、本発明に係る方法のこの好ましい実施形態によれば、シリコーン組成物において通常の機能性添加剤を使用することが可能である。通常の機能性添加剤類としては、次のものを挙げることができる：

- ・充填剤、
- ・接着促進剤、
- ・ヒドロシリル化反応の抑制剤又は遅延剤、
- ・接着調節剤、
- ・シリコーン樹脂、
- ・稠度向上添加剤、
- ・顔料
- ・耐熱性添加剤、耐油性添加剤、耐火性添加剤、例えば金属酸化物など。

#### 【００８５】

本発明の他の詳細又は利点は、単に例示目的で以下に示す実施例に照らせば、より明確に明らかになるであろう。

#### 【実施例】

#### 【００８６】

空気に影響を受けやすい化合物及び湿気に影響を受けやすい化合物の実験は全て、乾燥アルゴンの不活性雰囲気下及びグローブボックス内で行った。使用前に、使用した溶媒及び反応物を精製及び脱気し、モレキュラーシーブで乾燥し保存した。

#### 【００８７】

例１：C o [ N ( S i M e <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>コバルト（ⅠⅠ）ビスアミド錯体（C O B A M）の合成

１．０８３０ｇ（ $8.34 \times 10^{-3}$ mol）の塩化コバルトC o C l <sub>2</sub>と２．７８９５ｇ（ $1.67 \times 10^{-2}$ mol）のリチウムビス（トリメチルシリル）アミドL i N ( S i M e <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>をグローブボックス内において２００m l シュレンク管で秤量した。１００m l のE t <sub>2</sub>Oを氷浴に浸したチューブに加え、懸濁液を０で１０時間攪拌した。溶液は濃い緑

10

20

30

40

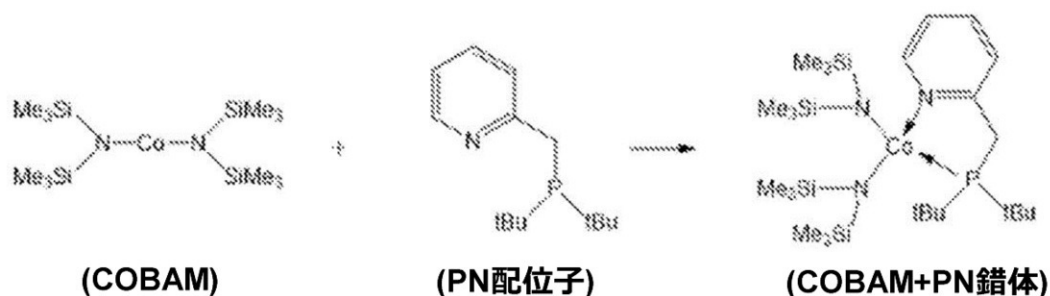
50

色を呈し、白/灰色の沈殿物が形成された。溶媒を蒸発させ、錯体を30mlのペンタンで3回抽出した。ペンタンを蒸発させた後、粘性の高い緑色のオイルが得られた。その後、このオイルを高真空下 ( $10^{-7}$  mbar) において80℃で昇華させて、茶褐色の粉末を得た。収率 = 70%。

【0088】

例2：コバルト(II)ビスアミド+配位子錯体(COBAM+PN)の合成

【化11】



10

40.1mgの2-(ジ-*t*-ブチルホスフィノメチル)ピリジン(以下、「PN配位子」)( $1.69 \times 10^{-4}$  mol)を3mlのペンタンに溶解した。同時に、例1に記載される通りに得られた64.2mgの $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (COBAM)( $1.69 \times 10^{-4}$  mol)を3mlのペンタンに溶解した。次に、PN配位子の溶液をコバルト(II)ビスアミドの溶液に添加した。この媒体を室温で1時間撹拌した。その後、ペンタンを蒸発させ、薄緑色の粉末を98%を超える収率で得た。コバルト(II)ビスアミド+PN配位子の構造をNMRで確認した。

20

【0089】

例3～10：官能化試験

アルゴンの不活性雰囲気下、グローブボックス内で、例1に記載される通りに得られたコバルト(II)ビスアミド錯体(COBAM)の所要質量を秤量し、乾燥密閉フラスコに導入した。PN配位子の所要質量を秤量し、フラスコに導入した。0.3gのドデカンを加え、予備触媒を溶解させるために媒体を撹拌下に置いた。次に、所要質量の不飽和化合物(A)を導入し、続いて所要質量の化合物(B)を導入した。アルゴン気流下で、マイクロピペットを使用して、所要容量の化合物(E)を導入した。その後、反応媒体を5分間撹拌下に置き、75℃に予熱した小型金属バレルに入れた( $t = 0$ )。

30

【0090】

転化率及び選択率を決定するために、反応媒体をガスクロマトグラフィーで定量分析した。

【0091】

実施例3～15の全てについて、使用した化合物(B)は、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチル-3-ヒドロトリシロキサン(以下、「MD'M」)である。 $\text{SiH}/\text{SiV}$ モル比=1である。触媒量(COBAM)=0.5モル%(化合物(B)によって与えられるケイ素に結合したビニルラジカルのモル数に対する触媒によって与えられるコバルト元素のモル%)。

40

【0092】

【表 1】

|      | 触媒系                   | 化合物 (A)         | 化合物 (E)<br>(E) / C <sub>o</sub> モル比      | MD'M<br>転化率  | ヒドロシリル化転化率<br>(対 1-オクテン) |
|------|-----------------------|-----------------|------------------------------------------|--------------|--------------------------|
| 例 3  | (COBAM) (PN配位子なし)     | 1-オクテン          | 0                                        | 2.4 時間で 4.0% | 2.4 時間で 3.6%             |
| 例 4  | (COBAM) (PN配位子なし)     | 1-オクテン          | 水 (基材の脱気なし及び乾燥なし)                        | 2.4 時間で 0%   | 2.4 時間で 0%               |
| 例 5  | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | 0                                        | 4.0 分で 4%    | 4.0 分で 0%                |
| 例 6  | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | 水<br>水 / C <sub>o</sub> 比 = 1            | 4.0 分で 7.5%  | 4.0 分で 8.3%              |
| 例 7  | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | 水<br>水 / C <sub>o</sub> 比 = 1.0          | 4.0 分で 4.2%  | 4.0 分で 5.2%              |
| 例 8  | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | 水<br>水 / C <sub>o</sub> 比 = 6.0          | 4.0 分で 1.5%  | 4.0 分で 2.2%              |
| 例 9  | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | ビニルペンタメチルジシロキサン | 0                                        | 4.0 分で 1.3%  | 4.0 分で 6.5%              |
| 例 10 | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | ビニルペンタメチルジシロキサン | 水<br>水 / C <sub>o</sub> 比 = 1            | 4.0 分で 8.5%  | 4.0 分で 8.7%              |
| 例 11 | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | ベンジルアルコール (E) / C <sub>o</sub> 比 = 1     | 4.0 分で 5.0%  | 4.0 分で 6.0%              |
| 例 12 | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | エタノール (E) / C <sub>o</sub> 比 = 1         | 4.0 分で 4.7%  | 4.0 分で 5.0%              |
| 例 13 | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | イソプロパノール (E) / C <sub>o</sub> 比 = 1      | 4.0 分で 5.9%  | 4.0 分で 6.4%              |
| 例 14 | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | トリメチルシリノール (E) / C <sub>o</sub> 比 = 1    | 4.0 分で 7.1%  | 4.0 分で 7.7%              |
| 例 15 | (COBAM) + PN配位子 (2当量) | 1-オクテン          | トリイソプロピルシリノール (E) / C <sub>o</sub> 比 = 1 | 4.0 分で 8.9%  | 4.0 分で 8.9%              |

10

## 【0093】

## 例 16 ~ 26 : 架橋試験

コバルト (II) ビスアミド錯体 (COBAM) の所要質量を、アルゴンの不活性雰囲気下、グローブボックス内で秤量し、乾燥密閉フラスコに導入した。PN配位子の所要質量を秤量し、フラスコに導入した。次に、オルガノポリシロキサンを以下の順序で導入した。まず、不飽和オルガノポリシロキサン (A) を注入した。次に、媒体を攪拌して錯体 (COBAM) を溶解させた。最後に、水素化オルガノポリシロキサン (B) を添加した。アルゴン気流下で、マイクロピペットを使用して、所要容量の化合物 (E) を導入した。その後、反応媒体を 5 分間攪拌下に置き、90 に予熱した小型金属バレルに入れた (t = 0)。

20

## 【0094】

架橋試験のゲル時間は、攪拌停止時間 (SST) によって定性的に測定した。この SST は、媒体がもはや攪拌できないほど大きな粘度の上昇と関連している (約 1000 mPa・s の粘度に相当)。

30

## 【0095】

実施例 16 ~ 26 の全てについて、SiH / SiV モル比 = 2 であった。触媒 (COBAM) の量 = 1 モル% であった (化合物 (B) によって与えられるケイ素に結合したビニル基のモル数に対する触媒によって与えられるコバルト元素のモル百分率)。

## 【0096】

A1 : ジメチルビニルシリル末端ポリ (ジメチルシロキサン)、25 における粘度 : 約 100 mPa・s、ビニル基の含有量 : 約 1.08 重量%。

## 【0097】

B1 : トリメチルシリル末端ポリ (メチルヒドロシロキサン)、25 における粘度 : 約 20 mPa・s、SiH 基の含有量 : 約 44.5 重量%。

40

## 【0098】

B2 : ヒドロジメチルシリル末端及びトリメチルシリル末端ポリ (ジメチルシロキサン - コ - メチルヒドロシロキサン)、25 における粘度 : 約 20 mPa・s、SiH 基の含有量 : 約 20 重量%。

## 【0099】

50

【表 2】

|       | 触媒系                     | 化合物<br>(A) | 化合物<br>(B) | 化合物 (E)<br>(E) / Co モル比 | S S T         |
|-------|-------------------------|------------|------------|-------------------------|---------------|
| 例 1 6 | (COBAM) (PN 配位子なし)      | A 1        | B 1        | 0                       | 3 8 分         |
| 例 1 7 | (COBAM) (PN 配位子なし)      | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 6 0     | 9 時間 ~ 2 0 時間 |
| 例 1 8 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 0                       | 3 7 分         |
| 例 1 9 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 0. 5    | 1 5 分         |
| 例 2 0 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 1       | 8 分           |
| 例 2 1 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 1 0     | 2 分           |
| 例 2 2 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 4 0     | 1. 5 分        |
| 例 2 3 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 6 0     | 1 分           |
| 例 2 4 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 1        | 水<br>水 / Co 比 = 2 0 0   | 4. 5 分        |
| 例 2 5 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 2        | 0                       | 1 5 分         |
| 例 2 6 | (COBAM) + PN 配位子 (2 等量) | A 1        | B 2        | 水<br>水 / Co 比 = 1       | 8 分           |

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

|         |                 |         |       |       |
|---------|-----------------|---------|-------|-------|
| C 0 7 F | 19/00 (2006.01) | C 0 7 F | 15/06 |       |
| C 0 8 G | 77/08 (2006.01) | C 0 7 F | 19/00 |       |
| C 0 8 K | 3/11 (2018.01)  | C 0 8 G | 77/08 |       |
| C 0 8 K | 5/05 (2006.01)  | C 0 8 K | 3/11  |       |
| C 0 8 K | 5/50 (2006.01)  | C 0 8 K | 5/05  |       |
| C 0 8 L | 83/05 (2006.01) | C 0 8 K | 5/50  |       |
| C 0 8 L | 83/07 (2006.01) | C 0 8 L | 83/05 |       |
| C 0 7 B | 61/00 (2006.01) | C 0 8 L | 83/07 |       |
|         |                 | C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 |

O V E M B R E 1 9 1 8 , 6 9 1 0 0 V I L L E U R B A N N E F R A N C E

(73)特許権者 506369944

サントル ナスィオナル ド ラ ルシェルシュ スィアンティフィク  
フランス国 エフ 7 5 0 1 6 パリ、リュ ミシェル アンジェ、 3

(73)特許権者 523165352

ユニヴェルシテ クラウド ベルナル リヨン 1  
フランス共和国 6 9 1 0 0 ヴィルールバンヌ、ノヴァーンブル 1 9 1 8 , ブールヴァール デュ  
1 1 , 4 3

(74)代理人 110000523

アクシス国際弁理士法人

(72)発明者 ジェームス・ドロルム

フランス国 6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、リュ・ド・ブリュクセル 2

(72)発明者 ラファエル・ミルガレ

フランス国 6 9 0 0 8 リヨン、アヴニユ・ポール・サンティ 6 0

(72)発明者 デルフィーヌ・ブラン

フランス国 6 9 0 0 7 リヨン、アヴニユ・フェリックス・フォール 1 1

(72)発明者 ヴァンサン・モンテユ

フランス国 6 9 0 0 8 リヨン、リュ・ド・ラ・フラテルニテ 1 2

(72)発明者 ジャン・レイノー

フランス国 6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、クール・レピュブリック 2 1 6、レ・アントンボレル

(72)発明者 マガリ・プイエ

フランス国 6 9 0 0 8 リヨン、リュ・サン・モーリス 2 1

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特表 2 0 2 0 - 5 0 4 1 1 7 ( J P , A )

特表 2 0 2 0 - 5 2 8 3 3 8 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 1 0 6 9 5 ( U S , A 1 )

中国特許出願公開第 1 1 0 8 7 8 0 0 1 ( C N , A )

FANARA, Paul M. et al. , Planar-Locked Ru-PNN catalysts in 1-Phenylethanol , Organometal  
lics , vol.39, no.20 , 2020年 , pp.3628-3644VIGNESWARAN, Viplun et al. ,  $\beta$ -Amino Phosphite Mn catalysts for 1,4-Transfer Hydrogen  
ation of Chalcones and Allylic Alcohol Isomerization , Organometallics , 2019年 , vol.38, n  
o.22 , pp.4387-4391

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 F 7 / 0 8  
C 0 7 F 1 5 / 0 6  
C 0 7 F 1 9 / 0 0  
C 0 7 F 7 / 1 0  
C 0 7 F 9 / 5 8  
C 0 8 G 7 7 / 0 8  
C 0 8 K 3 / 1 1

---

|         |           |
|---------|-----------|
| C 0 8 L | 8 3 / 0 5 |
| C 0 8 L | 8 3 / 0 7 |
| C 0 8 K | 5 / 5 0   |
| C 0 8 K | 5 / 0 5   |
| B 0 1 J | 3 1 / 2 4 |
| C 0 7 B | 6 1 / 0 0 |