

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4400199号  
(P4400199)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C07F 7/08 (2006.01)</b>	C07F 7/08 X
<b>C07F 7/20 (2006.01)</b>	C07F 7/20
<b>A61L 27/00 (2006.01)</b>	A61L 27/00 D
<b>C08G 77/34 (2006.01)</b>	C08G 77/34
<b>C08G 77/38 (2006.01)</b>	C08G 77/38

請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-411703 (P2003-411703)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年12月10日(2003.12.10)	(72) 発明者	藤澤 和彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開2005-170826 (P2005-170826A)	(72) 発明者	五島 勉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(43) 公開日	平成17年6月30日(2005.6.30)	(72) 発明者	横田 満 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
審査請求日	平成18年12月11日(2006.12.11)	審査官	関 美祝

最終頁に続く

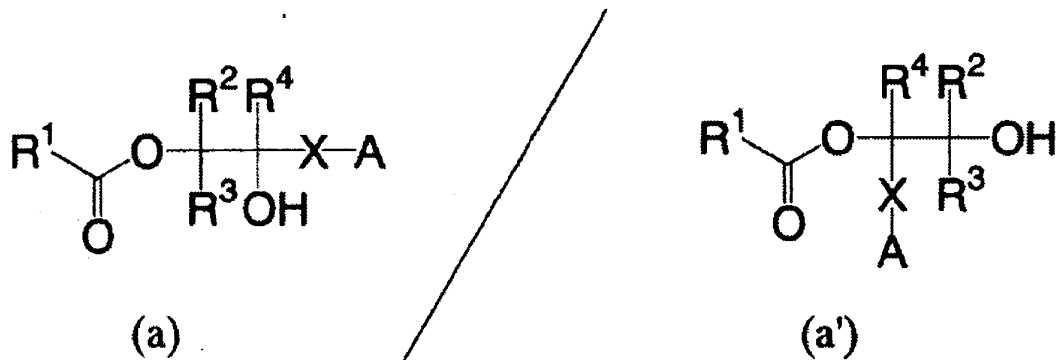
(54) 【発明の名称】 シリコン化合物の精製方法およびシリコン剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(a)及び/または(a')

【化1】



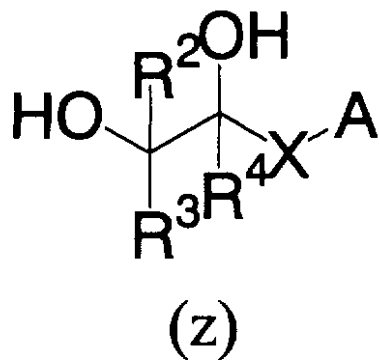
で表されるシリコン化合物、および下記一般式(z)







【化 8】



10

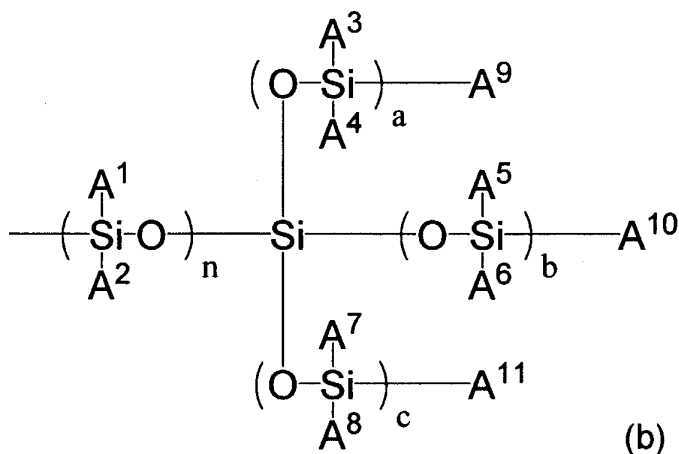
【 0 0 2 1 】

この一般式 ( a ) 及び / または ( a ' ) において、 $R^1$  は重合性基を有する炭素数 1 ~ 20 の置換基を表す。ここで重合性基とはラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を表す。 $R^1$  で示されるカルボン酸である。 $R^1 - COO -$  の例としては、ビニロキシ酢酸基、アリロキシ酢酸基、(メタ)アクリル酸基、クロトン酸基、2 - (メタ)アクリロイルプロパン酸基、3 - (メタ)アクリロイルブタン酸基、4 - ビニル安息香酸基などを挙げることができる。これらのうち、シリコーンモノマー ( a ) 及び / または ( a ' ) を合成する際に触媒として用いることができるカルボン酸塩を入手しやすいことから好ましいのはアクリル酸基およびメタクリル酸基である。 $R^2 \sim R^4$  はそれぞれ独立に水素、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の置換基または  $-X-A$  を表す。 $X$  は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の脂肪族または芳香族置換基を表す。 $A$  はシロキサニル基を表す。本明細書におけるシロキサニル基とは、少なくとも一つの  $Si-O-Si$  結合を有する基を表す。シロキサニル基としては下記式 ( b ) で表される置換基が原料の入手しやすさや合成の容易さの点で好ましく使用される。

20

【 0 0 2 2 】

【化 9】



30

40

【 0 0 2 3 】

[ 式 ( b ) 中、 $A^1 \sim A^{11}$  はそれぞれが互いに独立に水素、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを表す。 $n$  は 0 ~ 200 の整数を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  はそれぞれが互いに独立に 0 ~ 20 の整数を表す。ただし  $n = a = b = c = 0$  の場合は除く。 ]

式 ( b ) においては、 $A^1$  から  $A^{11}$  としては例えば、それぞれが独立に水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基

50

、t-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を挙げることができる。これらの中で最も好ましいのはメチル基である。

【0024】

式(b)中、nは0~200の整数であるが、好ましくは0~50、さらに好ましくは0~10である。a、b、cはそれぞれが互いに独立に0~20の整数であるが、好ましくはa、b、cがそれぞれ互いに独立に0~5の整数である。n=0の場合、好ましいa、b、cの組み合わせはa=b=c=1、a=b=1かつc=0である。

【0025】

式(b)で表される置換基の中で、工業的に比較的安価に入手できることから特に好適なものはトリス(トリメチルシロキシ)シリル基、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基、ポリジメチルシロキサン基、ポリメチルシロキサン基、ポリ-コ-メチルシロキサン-ジメチルシロキサン基などである。

【0026】

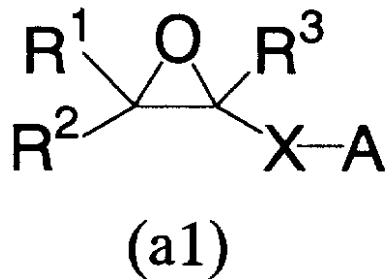
本発明のシリコン化合物の精製方法に用いるシリコン化合物(a)及び/または(a')の合成法の一例を以下に示す。もちろん本発明はこれに限定されるわけではない。

【0027】

下記一般式(a1)

【0028】

【化10】



【0029】

で表されるエポキシシラン、(メタ)アクリル酸および触媒を塩化カルシウム、シリカゲルなどの乾燥剤を充填した乾燥管、メカニカルスターラ、還流冷却管をつけた3つ口フラスコに加える。反応系中に水分が含まれるとエポキシシラン(a1)と反応して副生成物(z)が生成することから、反応に使用するエポキシシラン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩および反応容器は使用前に十分に脱水されていることが好ましい。エポキシシラン、メタクリル酸および触媒が液体の場合の触媒の脱水の方法は一般に液状の有機化合物を脱水する方法であればよく、その例としてはゼオライト、モレキュラーシーブ、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、トルエン等との共沸などが挙げられる。触媒が固体の場合の脱水方法は、一般に固体化合物の脱水に用いられる方法であればよく、その例としては真空乾燥、デシケータ中で五酸化リン、濃硫酸、シリカゲル、塩化カルシウム等の脱水剤を共存させるなどの方法が挙げられる。

【0030】

(メタ)アクリル酸の使用量は、1~50当量が好ましく、原料のエポキシシランを残留させないためには1.5~40当量がより好ましく、反応時間が長くなるにつれて副生成物として化合物(z)が生成してくることから反応時間を短縮するためには、2~30当量加えることが最も好ましい。

【0031】

触媒はトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリn-プロピルアミン、トリi-プロピルアミン、トリn-ブチルアミンなどのアミン類や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

10

20

30

40

50

、水酸化カルシウム、水酸化リチウムなどの水酸化物といった各種塩基を用いることも可能であるが、他の副生成物が生成しにくいという点から、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩を触媒として用いることが好ましい。触媒の添加量は、反応速度と経済性のバランスから原料のエポキシシランに対して0.001~5当量が好ましく、0.005~3当量がより好ましく、0.01~1当量が最も好ましい。

【0032】

また合成反応中にシリコン化合物が重合してしまうのを防ぐため重合禁止剤を加えることが好ましい。重合禁止剤の例としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*N*-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウムなどを挙げることができる。また、重合禁止剤を用いる場合の添加量は少なすぎると重合禁止効果が低下し、多すぎると除去しにくかったり得られたシリコン化合物を重合しようとする際の障害になることから、(メタ)アクリル酸量に対して0.0005~5重量%が好ましく、0.001~3重量%がより好ましく、0.005~1重量%が最も好ましい。

10

【0033】

次に反応溶液を攪拌しながら加熱する。このときの反応温度は、低すぎると反応時間が長くなり過ぎ、高すぎると合成反応中にシリコン化合物が重合してしまう危険性があることから、50~180℃が好ましく、60~170℃がより好ましく、70~160℃が最も好ましい。

【0034】

ガスクロマトグラフ(GC)でエポキシシラン(a1)が十分に減少もしくは消失することを確認して反応液を冷却し、過剰の(メタ)アクリル酸や触媒、重合禁止剤をアルカリ水溶液で洗浄して除去することにより、目的の化合物であるシリコン化合物(a)及び/または(a')が得られる。

20

【0035】

本発明のシリコン化合物の精製方法において用いられる金属は前記の化合物(z)が、錯体を形成しうるものであればよく、その例としては、リチウム、ベリリウム、ホウ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、インジウム、スズ、セシウム、バリウム、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテニウム、トリウム、プロトアクチニウム、ウラン、プルトニウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、水銀、タリウム、鉛、ビスマスなどが挙げられる。

30

【0036】

本発明のシリコン化合物の精製方法において用いられる金属錯体の中心金属は前記の化合物(z)が錯体を形成しうるものであればよいが、配位子の交換が速いことから好ましいのはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類(III)、Fe(III)、Cd(II)、Pb(II)、Al(III)、Ti(III)、V(III)、Ti(IV)および低スピン型を除いた第一遷移金属(II)である。また、これらの中心金属と組み合わせる配位子は化合物(z)と置換されうるものであればよく、その例として、Cl<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、炭素数1~20のアルコキシ基などが挙げられる。

40

【0037】

本発明のシリコン化合物の精製方法で用いられる前記の金属もしくは金属錯体の使用量は精製しようとする粗シリコン剤に対して0.01~100重量%が好ましく、0.05~50重量%がより好ましく、0.1~30重量%が最も好ましい。

【0038】

本発明のシリコン化合物の精製方法では粗シリコン剤に金属もしくは金属錯体を添

50

加し、蒸留を行うが、金属もしくは金属錯体を加えずに蒸留のみを行った場合、シリコン化合物 ( a ) 及び / または ( a ' ) と副生成物である化合物 ( z ) との沸点差が小さいことから、蒸留しても化合物 ( z ) はほとんど分離できない。それに対して本発明の精製方法のように化合物 ( z ) の錯体を形成させてから蒸留を行うと、シリコン化合物と副生成物の沸点差が大きくなり、化合物 ( z ) の分離が容易である。

【 0 0 3 9 】

本発明のシリコン化合物の精製方法により得られるシリコン剤中に含まれる化合物 ( z ) の含有量は、0 . 7 重量 % 以下であることが好ましく、該シリコン剤を重合して得られるポリマーを眼用レンズに用いるためには0 . 6 重量 % 以下が好ましく、該ポリマーをソフトコンタクトレンズとして用いるためには0 . 5 重量 % 以下が好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

本発明の精製方法により精製されたシリコン剤を用いて得られたポリマーは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適である。

【 実施例 】

【 0 0 4 1 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

測定方法

ガスクロマトグラフ ( G C ) 測定は本体に島津製作所製 G C - 1 8 A ( F I D 検出器 ) 、キャピラリーカラムに J & W 社 D B - 5 ( 0 . 2 5 m m × 3 0 m × 1 μ m ) を用いた。キャリアガスはヘリウム ( 1 3 8 k P a ) 、注入口温度 2 8 0 、検出器温度 2 8 0 、昇温プログラムは 6 0 ( 5 分 ) 1 0 / 分 3 2 5 ( 1 9 分 ) で測定した。サンプルは測定試料 1 0 0 μ L をイソプロピルアルコール 1 m L に溶解して調製し、1 μ L 注入した。

20

【 0 0 4 3 】

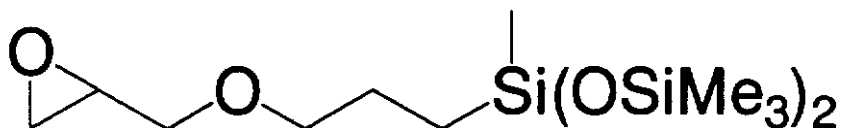
実施例 1

3 0 0 m L のナスフラスコに下式 ( c 1 )

【 0 0 4 4 】

【 化 1 1 】

30



(c1)

【 0 0 4 5 】

で表されるエポキシシラン 1 0 0 g ( 0 . 3 m o l ) 、メタクリル酸 1 0 3 . 4 g ( 1 . 2 m o l ) 、メタクリル酸ナトリウム 4 . 8 g ( 0 . 0 5 m o l ) 、 p - メトキシフェノール 5 . 5 g ( 0 . 0 4 m o l ) を加え、空気雰囲気下で 1 0 0 に加熱して攪拌した。G C でエポキシシラン ( c 1 ) の面積 % が 0 . 1 % 以下になるのを確認した後、反応液を室温まで冷却した。反応液にヘキサン 1 5 0 m L を加え、0 . 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 2 5 0 m L で 3 回、2 . 6 % 食塩水 1 7 5 m L で 3 回洗浄し、有機層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、ろ過してエバポレータで溶媒を留去した。得られた液体に 1 0 重量 % のテトライソプロポキシチタンを添加して室温で 2 時間攪拌した後、減圧蒸留を行った。得られたシリコン剤の G C を測定したところ、表 1 のような結果が得られた。

40

50

## 【0046】

実施例2～5

金属もしくは金属錯体の種類、添加量を表1に示すように変更した他は実施例1と同様の方法で実験を行った。GC測定を行ったところ、表1に示す結果が得られた。

## 【0047】

比較例1

メタアクリル酸量を表1に示すように変更し、テトライソプロポキシチタンを加えなかった他は実施例1と同様の方法で実験を行った。得られたシリコーン剤のGC測定を行ったところ、表1に示す結果が得られた。

## 【0048】

【表1】

10

	金属または金属錯体	添加量(wt%)	(z)のGC面積%
実施例1	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	10	0.13
実施例2	Zr(n-BuO) <sub>4</sub>	10	0.19
実施例3	Al(i-PrO) <sub>3</sub>	10	0.24
実施例4	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>	5	0.35
実施例5	Al	1	0.33
比較例1	-	-	1.3

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
A 6 1 F 2/16 (2006.01) A 6 1 F 2/16

(56)参考文献 特開昭56-022325(JP,A)  
特開2002-234861(JP,A)  
特開2005-170827(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 F 7 / 0 0 - 7 / 3 0  
C 0 7 C 6 7 / 2 6  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)