(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/141578 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 7/10 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C07C 271/16 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C08F 30/08 (2006.01) *C07C 269/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000503

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-053585 2013 年 3 月 15 日(15.03.2013) JP
特願 2013-266651 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 服部 初彦 (HATTORI, Hatsuhiko); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１－１０信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野７丁目６番１１号第一下谷ビル８Ｆ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/141578 A1

(54) **Title**: SYMMETRICAL HYPERBRANCHED SILICONE-MODIFIED POLYMERIZABLE COMPOUND AND PREPARATION METHOD MODULARIZING SAME

(54) 発明の名称 : 対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物、及びそのモジュール化した製造方法

(57) **Abstract**: The present invention is a symmetrical hyperbranched silicone-modified polymerizable compound which includes a compound represented by general formula (1). As a result, a positionally and sterically symmetrical hyperbranched silicone-modified polymerizable compound is provided which has a highly branched structure with a siloxane chain while having more flexibility in the branched skeleton itself than in the past, and in which the polymerizable functional group has excellent reactivity. $[(R^AR^B)_2CHOCH_2]_2CHOR^CR^D$ (1) (R^A is a monovalent linear, branched, or cyclic siloxane chain. R^B is a hydrocarbonylene methylene ether group represented by $-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$, wherein R^{b1}, R^{b2}, R^{b3}, and R^{b4} may be the same or different and are each a hydrogen atom or a linear, branched, or cyclic C_{1-10} hydrocarbon group that may be linked together; and n1 is an integer from 0 to 10. R^C is a divalent linking group, and c is 0 or 1. R^D is an unsaturated polymerizable functional group.)

(57) 要約: 本発明は、一般式（１）で示される化合物を含有する対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物である。これにより、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、従来よりもその分岐骨格自体に柔軟性を持ち、かつ、重合性官能基の反応性が良好で位置・立体的に対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物が提供される。 $[(R^AR^B)_2CHOCH_2]_2CHOR^CR^D$ （１）（R^Aは１価の直鎖、分岐又は環状のシロキサン鎖である。R^Bは$-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$で示され、$R^{b1}$、$R^{b2}$、$R^{b3}$、及び$R^{b4}$がそれぞれ同一でも異なっていても良い水素原子又は互いに結合しても良い炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基であるハイドロカルボニレンメチレンエーテル基、ｎ１は０～１０の整数である。R^Cは２価の連結基、ｃは０又は１である。R^Dは不飽和の重合性官能基である。）

明　細　書

発明の名称 ：

対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物、及びそのモジュール化した製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シロキサン鎖を持つ対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物、その重合性化合物のモジュール化した製造方法、及びその重合性化合物を用いたシリコーン変性組成物に関する。

背景技術

[0002] 高度に分岐構造を持つ化合物、例えばデンドリマー化合物やハイパーブランチ型高分子はその分岐度に応じて機能性が格段に向上することは良く知られている（非特許文献１）。このような分岐構造を持つ化合物の製造方法としては、主に２通りの方法が知られており、一つは収束法（Ｃｏｎｖｅｒｇｅｎｔ法）で、もう一つは発散法（Ｄｉｖｅｒｇｅｎｔ法）である。収束法では、分岐状化合物の中心部位であるコアに分岐状側鎖を最終段階又は最終段階近くに結合させる方法であり、側鎖の精製が比較的低分子であるために比較的容易であり、高純度の分岐状側鎖をコアに導入することが可能で高純度の分岐状化合物を得やすいという利点がある。しかし、側鎖の分岐が多くなると側鎖の頂点（ａｐｅｘ）が嵩高くなり、コアへの反応性が低下するという問題がある。また、発散法では、コアから順に分岐を外側に向けて伸張していくという方法であり、側鎖中の分岐が一つ欠落した場合、分布の異なる化合物を分離することが困難になり、純度の良い化合物を製造し難くなる。しかし、外側の空いた方向に分岐が伸びていくために立体障害による比較的反応性の低下がなく反応性は良好であるという利点がある。

[0003] さらに、分岐を持つデンドリマー型シロキサンは従来のケイ素原子数が同数の直鎖シロキサンと比べて低粘度であり、離型剤、潤滑剤、樹脂改質剤、架橋剤として優れたものとなることが開示されている（特許文献１）。また

、重合性化合物にデンドリマー型シロキサンをグラフトさせたシロキサンデンドリマーも開発されている（特許文献２）。しかし、これらのようなシロキサンは、分岐鎖が狭く化学構造的に剛直であるため柔軟性に欠け、グラフトされた分岐鎖が大きくなる（世代が上がる）につれて立体障害の影響が現れ、重合性官能基の反応性が不十分となる問題があり、１つの側鎖に分岐が３ユニットになる第３世代では商品化がなされていない。

[0004] このような問題から、アリルエーテル化合物（$CH_2=CHCH_2OR$）にヒドロシリル化でシロキサン鎖の導入を試みる方法が開発されたが、アリルエーテル化合物のオレフィンのうち１０～２０％が内部転位することで１－プロペニルエーテル体（$CH_3CH=CHOR$）が生成し、主副成分となることが知られており、さらに上記１－プロペニルエーテルは空気中の湿気等で加水分解を受けるとプロピオンアルデヒドが発生し、最終製品等が悪臭を発する原因になることが知られている。前記の臭気問題を解決するために、オートクレーブによる水素ガスを用いた加圧下での水素添加反応により１－プロペニルエーテルの内部のビニルエーテル基をプロピルエーテル（$CH_3CH_2CH_2OR$）に還元し、化学的な分解を防ぎ、悪臭を発生させない方法（特許文献３）、さらに、分解したアルデヒドとアルコールが反応したアセタールが生成する場合があり、その前記アセタールは水素添加反応で還元されずに製品中に残り、徐々に湿気や酸で分解し、製品からの臭いを放ち続けるといった問題を水素添加反応時に固体酸を使用することでより悪臭物質の発生の除去を可能にした方法（特許文献４）、及び、低級アルコール（R’OH）で発生したプロピオンアルデヒドをアセタール化処理（$CH_3CH_2CH(OR')_2$）することで悪臭成分を低沸点化合物化し、留去により除去する方法が開示されている（特許文献５）。しかし、これらの方法は悪臭成分の発生の抑制又は悪臭成分の除去を目的とする対処方法であり、根本的に反応時の内部転位体の発生を抑制する方法ではなかった。

[0005] 一方、公知であるが、２－メチル－２－プロペン－１－オールであるβ－メタリルアルコールを用いることでヒドロシリル化反応時にオレフィンの内

部転位体を減少させることが可能であることが、わずかに生成するイソブチルアルデヒドが不快臭を放ち、さらに原料のβ－メタリルアルコールはアリルアルコールと比較して高価である問題点があった。

[0006] そのため、柔軟性を持つエーテル結合を含有する分岐化合物は前記内部転位の問題点から純度良く分岐型シロキサンを合成することは難しく、アリル基を持つ分岐化合物にシリコーンの導入を図ったとき、ヒドロシリル化反応の副生成物の内部転位が発生すると片方がシリコーン鎖対称の生成物を得ることができなくなる。これは、医薬・医用器具・食品に応用を試みた場合、非対称な分岐状化合物はジアステレオマーの生成により生理活性の有効性に大きく影響を与える場合が多かった。また、位置・立体的に純粋で、かつ、対称の分岐構造を導入することは合成化学的にも難易度が高いということが公知であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許４２７０６０７号公報

特許文献2：特許４２３６３４２号公報

特許文献3：国際公開第０２／０５５８８８号公報

特許文献4：特許４６８１８８１号公報

特許文献5：特許４６６４０６２号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，２００７，４８（３８），６８１７－６８２０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、従来よりもその分岐骨格自体に柔軟性を持ち、かつ、重合性官能基の反応性が良好で位置・立体的に対称ハイパーブランチ型シリ

コーン変性重合性化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明は、

下記一般式（１）で示される化合物を含有する対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を提供する。

$$[(R^{A}R^{B})_{2}CHOCH_{2}]_{2}CHOR^{C}{}_{c}R^{D} \qquad (1)$$

（式中、R^{A}は１価の直鎖、分岐又は環状のシロキサン鎖である。R^{B}は－$CH_{2}CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_{2}$－で示され、$R^{b1}$、$R^{b2}$、$R^{b3}$、及び$R^{b4}$がそれぞれ同一でも異なっていても良い水素原子又は互いに結合しても良い炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基である２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基、ｎ１は０～１０から選択される整数である。R^{C}は２価の連結基、ｃは０又は１である。R^{D}は不飽和の重合性官能基である。）

[0011] このような対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物であれば、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、分岐にエーテル基を持つオリゴグリセリンを導入することで、従来よりも分岐骨格自体に柔軟性を持ち、かつ、重合性官能基の反応性が良好なものとすることができる。

[0012] このうち、前記一般式（１）中のR^{B}で示される２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基のうち、ｎ１が１～１０から選択される整数であり、ｎ１が１のとき、R^{b1}が炭素数１～１０の炭化水素基、R^{b2}が水素原子を示すことが好ましい。

[0013] このような２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基を導入することで、重合性官能基の反応性がより良好で、位置・立体的に対称でより純粋な分岐構造を持つ対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を得ることができる。

[0014] また、前記一般式（１）中のR^{C}で示される２価の連結基が、－$XR^{Y}{}_{y}R^{Z}O$－、－$XR^{Y}{}_{y}CR^{Z'}R^{Z''}O$－で示される２価の連結基、及び、炭素数２～１０で繰り返し単位が整数１～１０のオリゴアルキレンオキシ基から選択さ

れるいずれかの連結基であることが好ましい。

（式中、Ｘは－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（＝Ｏ）－、及び－Ｃ（＝Ｓ）－から選択されるいずれかであり、Ｒ^{Y}は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又は炭素原子から選択されるいずれかの原子を０個又は１個含む２価の官能基であり、Ｒ^{Z}は酸素原子で置換してもよい炭素数２～１０の直鎖、分岐又は環状のアルキレン基で、ｙは０又は１から選択される整数であり、Ｒ$^{Z'}$とＲ$^{Z''}$はそれぞれ炭素数１～１０のアルキル基である。）

[0015] このような２価の連結基を導入することで、より柔軟性を持つ対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を得ることができる。

[0016] また、本発明は、前記対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物の製造方法であって、

前記一般式（１）で示される化合物を、下記一般式（２）で示される化合物と下記一般式（３）で示される中間体とをヒドロシリル化反応させることによって製造するモジュール化した製造方法を提供する。

Ｒ$^{A'}$ （２）

（式中、Ｒ$^{A'}$は分子中に一つ反応性水素基を持つ直鎖、分岐又は環状でシロキサンである。以降、Ｈ－シロキサンと略す場合もある。）

（Ｒ$^{B'}{}_2$ＣＨＯＣＨ$_2$）$_2$ＣＨＯＲ$^C{}_c$Ｒ^D （３）

（式中、Ｒ$^{B'}$はＣＨ$_2$＝ＣＲ^{b1}（ＣＲ^{b3}Ｒ^{b4}）$_{n1'}$ＯＣＨ$_2$－で示される末端に二重結合を持つ１価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基であり、Ｒ^{b1}、Ｒ^{b3}、及びＲ^{b4}は前記と同様であり、ｎ１’は０～１０から選択される整数である。Ｒ^C、ｃ、Ｒ^{D}は前記と同様である。）

[0017] このとき、前記一般式（３）中のｎ１’が１～１０から選択される整数であることが好ましい。

[0018] このようなモジュール化した製造方法であれば、オレフィンの内部転位体の発生を抑制することができ、従来よりも効率よく、高純度な対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を製造することができる。

[0019] このうち、前記ヒドロシリル化反応において触媒を使用し、前記一般式（

２）で示される化合物を前記一般式（３）で示される中間体の末端アルケニレン基に対して０．８０～１．００ｍｏｌ％使用することが好ましい。

[0020] このようにして中間体を製造することで、オレフィンの内部転位体の発生をより抑制することができる。

[0021] また、前記ヒドロシリル化反応に使用する触媒が、遷移金属触媒であることが好ましい。

[0022] さらに、前記遷移金属触媒が白金触媒であることが好ましい。

[0023] このように、本発明のモジュール化した製造方法では、ヒドロシリル化反応に遷移金属触媒、特に白金触媒を好適に用いることができる。

[0024] また、前記一般式（３）で示される中間体を、下記一般式（４）で示される化合物と、下記一般式（５）で示される化合物又は下記一般式（６）で示される化合物とを反応させることにより製造することが好ましい。

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ （４）

（式中、$R^{B'}$は前記と同様である。）

$R^{C'}R^{D}$ （５）

（式中、R^{D}は前記と同様であり、$R^{C'}$は、１価の反応性基である。）

$R^{D'}$ （６）

（式中、$R^{D'}$は反応性官能基を持つ不飽和の重合性化合物である。）

[0025] このようなモジュール化した製造方法であれば、重合性官能基の反応性を損なうことなく対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を製造することができる。

[0026] さらに、前記一般式（５）中の$R^{C'}$で示される１価の反応性基が、$X=R^{Y'}R^{Z}O-$、$T-X-R^{Y}{}_yR^{Z}O-$、$X=R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O-$、$T-X-R^{Y}{}_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$で示される１価の反応性基、及び、片末端に反応性基を持ち炭素数２～１０で繰り返し単位が整数１～１０のオリゴアルキレンオキシ基から選択されるいずれかの反応性基であることが好ましい。

（式中、Ｘ、R^{Y}、R^{Z}、ｙ、$R^{Z'}$、及び$R^{Z''}$は前記と同様であり、$R^{Y'}$は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及び炭素原子から選択されるいずれかの原子

を０個又は１個含む３価の官能基、Ｔは水酸基、塩素原子、及び臭素原子から選択されるいずれかの原子である。）

[0027] このようなモジュール化した製造方法であれば、より柔軟性の高い対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を製造することができる。

[0028] このとき、前記一般式（５）中のＲ^{D}が、ヘテロ原子を含む炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の置換基を含有しても良いアクリル基、メタクリル基、アルキニル基、スチリル基、インデニル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基、共役又は非共役アルカジエン基、及びビニルエーテル基のいずれかから選択される１価の不飽和の重合性官能基であることが好ましい。

[0029] このとき、前記一般式（６）のＲ$^{D'}$は、ヘテロ原子を含む炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の置換基を含有しても良いアクリル基、メタクリル基、アルキニル基、スチリル基、インデニル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基、共役又は非共役アルカジエン基、及びビニルエーテル基のいずれかから選択される不飽和基と、水酸基、アミノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルデヒド基、酸ハロゲン基、エステル基、ハロギ酸エステル基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ケテン基、リン酸基、エポキシ基、アジリジン基、トシル基、メシル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ブロマン基、ヨーダン基、ハロゲン化アリール基、及びニトロアリール基のいずれかから選択される反応性官能基とを直接結合して、又は、連結基を介して分子中に含む不飽和の重合性化合物であることが好ましい。

[0030] このようなモジュール化した製造方法であれば、重合性官能基の反応性を損なうことなく対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を容易に製造することができる。

[0031] さらに、前記モジュール化した製造方法であって、前記一般式（４）で示される化合物と、前記一般式（５）で示される化合物又は前記一般式（６）で示される化合物との反応において、１種類以上の無機又は有機のスズ錯体

、チタン錯体、鉄錯体、銅錯体、亜鉛錯体、アルミニウム錯体、ジルコニウム錯体、イットリウム錯体、スカンジウム錯体、インジウム錯体、ランタニウム錯体、セリウム錯体、サマリウム錯体、ユウロピウム錯体、及びケイ素錯体のいずれかから選ばれるルイス酸又は第３級有機塩基からなる触媒を使用し、該触媒を前記一般式（４）で示される化合物に対して０．００１～０．５００ｍｏｌ％使用することが好ましい。

[0032] 本発明のモジュール化した製造方法は、このような触媒を用いることができる。

発明の効果

[0033] 本発明の対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物であれば、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、分岐にエーテル基を持つオリゴグリセリンを導入することで、従来よりもその分岐骨格自体に柔軟性を持つとともに重合性官能基の反応性が良好なものとすることができる。また、本発明のモジュール化した製造方法であれば、さらにオレフィンの内部転位体の発生を抑制しながら対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を効率良く製造することができる。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、分岐構造として複数のグリセリン骨格、即ち対称オリゴグリセリン骨格を持つ化合物と重合性化合物を触媒存在下結合させて得られる分岐型の重合性化合物にシロキサン鎖を触媒存在下で導入することで、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、分岐にエーテル結合を持つために、従来よりも分岐骨格自体が柔軟な分岐型重合性化合物、即ち対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0035] 即ち、本発明は、

下記一般式（１）で示される化合物を含有する対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物（以後ＨＢシリコーンと略すこともある）である

。

$$[(R^{A}R^{B})_{2}CHOCH_{2}]_{2}CHOR^{C}{}_{c}R^{D} \qquad (1)$$

（式中、R^{A}は１価の直鎖、分岐又は環状のシロキサン鎖である。R^{B}は－$CH_{2}CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_{2}$－で示され、$R^{b1}$、$R^{b2}$、$R^{b3}$、及び$R^{b4}$がそれぞれ同一でも異なっていても良い水素原子又は互いに結合しても良い炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基である２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基、ｎ１は０～１０から選択される整数である。R^{C}は２価の連結基、ｃは０又は１である。R^{D}は不飽和の重合性官能基である。）

[0036] このようなＨＢシリコーンであれば、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、分岐にエーテル基を持つオリゴグリセリンを導入することで、従来よりもその分岐骨格自体に柔軟性を持ち、かつ、重合性官能基の反応性が良好なものとすることができる。

[0037] 上記のＨＢシリコーンは、重合性官能基の反応性の向上や位置・立体的に対称でより純粋な分岐構造を持つものとするために、前記一般式（１）中のR^{B}で示される２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基のうちのｎ１を１～１０から選択される整数とし、ｎ１が１のとき、R^{b1}が炭素数１～１０の炭化水素基、R^{b2}が水素原子を示すものとすることが好ましい。

[0038] このような２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基を導入すれば、後述する製造時において問題となるオレフィンの内部転位体の発生が抑制されることとなり、より純粋で純度の高いＨＢシリコーンとすることができる。

[0039] さらに、より柔軟性を持つものとするために、前記一般式（１）中のR^{C}で示される２価の連結基が、－$XR^{Y}{}_{y}R^{Z}O$－、－$XR^{Y}{}_{y}CR^{Z'}R^{Z''}O$－で示される２価の連結基、及び、炭素数２～１０で繰り返し単位が整数１～１０のオリゴアルキレンオキシ基から選択されるいずれかの連結基であることが好ましい。

（式中、Ｘは－CH_{2}－、－Ｃ（＝Ｏ）－、及び－Ｃ（＝Ｓ）－から選択され

るいずれかであり、R^Yは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又は炭素原子から選択されるいずれかの原子を０個又は１個含む２価の官能基であり、R^Zは酸素原子で置換してもよい炭素数２～１０の直鎖、分岐又は環状のアルキレン基で、ｙは０又は１から選択される整数であり、$R^{Z'}$と$R^{Z''}$はそれぞれ炭素数１～１０のアルキル基である。）

[0040] 本発明のＨＢシリコーンの製造方法としては、技術背景で説明したデンドリマー化合物の合成法の一つである収束法を利用する方法を例示できる。まず、テトラアリル［（CH_2＝$CHCH_2OCH_2$）$_2CHOCH_2$］$_2CHOH$と、Ｈ－シロキサンである直鎖状シロキサンのＢｕ［Ｓｉ（CH_3）$_2$Ｏ］$_4$ＳｉＨ（CH_3）$_2$又は分岐状のＨ－シロキサンである［（CH_3）$_3$ＳｉＯ］$_2$ＳｉＨ（CH_3）とをヒドロシリル化反応させることによって直鎖状のヒドロシリル化体［［Ｂｕ［Ｓｉ（CH_3）$_2$Ｏ］$_4$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_3OCH_2$］$_2CHOCH_2$］$_2CHOH$又は分岐状のヒドロシリル化体［［［（CH_3）$_3$ＳｉＯ］$_2$Ｓｉ（CH_3）（CH_2）$_3OCH_2$］$_2CHOCH_2$］$_2CHOH$を得る。次に、上記の直鎖状又は分岐状のヒドロシリル化体と重合性基含有イソシアネートＯＣＮ（CH_2）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2とを有機金属錯体触媒及び添加剤を用いてカーバメート化反応を行い、ＨＢシリコーンの合成法を考えた。

[0041] しかし、後者のカーバメート化反応において、様々な無機又は有機金属錯体触媒、反応温度、添加剤の検討を行ったが、直鎖又は分岐のヒドロシリル化体中の頂点の第２級水酸基の立体障害が大きいためにカルバミン酸エステルが形成され難く、その強い条件のために重合性基の反応によるゲル化が生じてしまった。また、前者ヒドロシリル化反応において、モニタリングとして^{1}Ｈ－ＮＭＲによる測定を行い、アリル基のシグナルが消失したところで反応停止した際、その生成物を解析すると、アリル基（CH_2＝$CHCH_2OR$）の一部にオレフィンの内部転位体（CH_3CH＝ＣＨＯＲ）が発生するため、シロキサン鎖４本を導入した生成物が少量の生成物として与えるのに対し、シロキサン鎖３本又は２本が導入された化合物が主生成物として製造され

た。このように、上記の製造方法では、本発明のＨＢシリコーンを得ることはできても、効率よく高純度に製造することはできなかった。

[0042] そこで、本発明者は、発散法を用いた製造方法を検討した。即ち、まず、上記のテトラアリルと上記の重合性イソシアネートを先に反応させてカルバミン酸エステル［（CH_2＝$CHCH_2OCH_2$）$_2$$CHOCH_2$］$_2$$CHOC$（＝Ｏ）ＮＨ（$CH_2$）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（$CH_3$）＝$CH_2$を生成し、次に、上記カルバミン酸エステルと直鎖状又は分岐状のＨ－シロキサンとをヒドロシリル化反応させて、直鎖状のヒドロシリル化体［［Ｂｕ［Ｓｉ（CH_3）$_2$Ｏ］$_4$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_3$$OCH_2$］$_2$$CHOCH_2$］$_2$$CHOC$（＝Ｏ）ＮＨ（$CH_2$）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（$CH_3$）＝$CH_2$又は分岐状のヒドロシリル化体［［［（$CH_3$）$_3$ＳｉＯ］$_2$Ｓｉ（$CH_3$）（$CH_2$）$_3$$OCH_2$］$_2$$CHOCH_2$］$_2$$CHOC$（＝Ｏ）ＮＨ（$CH_2$）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（$CH_3$）＝$CH_2$を得た。

[0043] テトラアリルと重合性イソシアネートとの反応は、有機鉄錯体触媒に例示される触媒を用いることで進行し、カルバミン酸エステル誘導体を製造することができる。さらに、得られたカルバミン酸エステル誘導体に直鎖状又は分岐状のＨ－シロキサンを白金触媒存在下でヒドロシリル化反応を行ったところ、一部にオレフィンの内部転位体が発生したが、前述の収束法を用いた製造方法よりも効率良く製造することができた。本発明者は、上記の結果を鑑みさらに鋭意検討を重ねた結果、本発明のモジュール化した製造方法に至った。

[0044] 即ち、本発明のＨＢシリコーンは、

前記一般式（１）で示される化合物を、下記一般式（２）で示される化合物と下記一般式（３）で示される中間体とをヒドロシリル化反応させるモジュール化した製造方法によって製造されることが好ましい。

$R^{A'}$ （２）

（式中、$R^{A'}$は分子中に一つ反応性水素基を持つ直鎖、分岐又は環状でシロキサンである。）

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ （３）

（式中、$R^{B'}$は$CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$で示される末端に二重結合を持つ１価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基であり、R^{b1}、R^{b3}、及びR^{b4}は前記と同様であり、ｎ１’は０～１０から選択される整数である。R^C、ｃ、R^Dは前記と同様である。）

[0045] ここでモジュール化とは、基礎構成要素となるビルディングブロックがいくつかある中で、そのビルディングブロックを自由に組み合わせで組み合わせて製品を製造することを示しており、この製造方法を採用すれば、用途に合わせた改良を適切なビルディングブロックを選択して製造することができ、製品化を素早く行うことが可能になる。

[0046] 以降、本発明のモジュール化した製造方法について最良の形態を説明する。

Ｉ）前記一般式（３）で示される中間体を製造する工程

前記一般式（３）で示される中間体は、下記一般式（４）で示される化合物と、下記一般式（５）で示される化合物又は下記一般式（６）で示される化合物とを反応させることにより製造することが好ましい。

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ （４）

（式中、$R^{B'}$は前記と同様である。）

$R^{C'}R^D$ （５）

（式中、R^Dは前記と同様であり、$R^{C'}$は、１価の反応性基である。）

$R^{D'}$ （６）

（式中、$R^{D'}$は反応性官能基を持つ不飽和の重合性化合物である。）

[0047] ここで、原料の一つである上記一般式（４）中の$R^{B'}$は$CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$で示される末端に二重結合を持つ１価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基であり、このうちのｎ１’は０～１０、好ましくは１～１０、さらに入手の容易さから１～５から選択される整数であることが好ましい。１～１０から選択される整数であれば、さらにオレフィンの内部転位をより効果的に抑制するためより好ましい。さらには、R^{b1}がメ

チル基又は水素原子、R^{b3}及びR^{b4}が水素原子でｎ１’が１又は２の整数から選択されるような基であれば、オレフィンの内部転位体の発生をより効果的に抑制するため特に好ましい。

[0048] また、上記一般式（４）中のＣＨＯＨは２置換メタノールであり、同式中のＣＨＯは２置換メタノールの誘導体である。つまり、上記一般式（４）中の$R^{B'}{}_2$ＣＨＯ部分としては、グリセロール－α、α’－ジ－３－ブテニルエーテル（以降ＧＤＢＥと略す場合もある）、グリセロール－α、α’－ジ－４－ペンテニルエーテル（以降ＧＤＰＥと略す場合もある）、グリセロール－α、α’－ジ－５－ヘキセニルエーテル（以降ＧＤＨＥと略す場合もある）、グリセロール－α、α’－ジ－６－ヘプテニルエーテル（以降ＧＤＨｐＥと略す場合もある）、グリセロール－α、α’－ジメタリルエーテル（以降ＧＤＭＥと略す場合もある）、及びグリセロール－α、α’－ジイソプレニル（３－メチル－３－ブテニル）エーテル（以降ＧＤｉＰＥと略す場合もある）を挙げることができる。これらの$R^{B'}{}_2$ＣＨＯ部分とエピクロロヒドリン等とを反応させることで一般式（４）で示される化合物を得ることができる。

[0049] ここで、上記一般式（４）中の２置換メタノール部分及び２置換メタノール誘導体の原料となるアルケニルアルコール類としては、北興化学（株）製の３－ブテン－１－オール（商品名：３Ｂ１ＯＬ）、４－ペンテン－１－オール（商品名４Ｐ１ＯＬ）や東京化成（株）製の５－ヘキセン－１－オールや６－ヘプテン－１－オール、β－メタリルアルコール、メルク（株）製のイソプレノール（３－メチル－３－ブテン－１－オール）、それ以外の鎖長では適宜合成することにより得ることができる。例えばシグマ－アルドリッチ　ジャパン合同社製のエチル－４－メチル－４－ペンテノエートをリチウムアルミニウムハイドライド（ＬｉＡｌH_4）用いて還元することで４－メチル－４－ペンテン－１－オールを簡便に得ることができる。また、環状又は側鎖が炭素数２より長い化合物は、例えば、東京化成（株）等から入手可能な１，４－ジヒドロキシシクロヘキサンをＰＣＣやスワン酸化等の一般的な

方法で酸化し、臭化トリフェニルメチルホスホニウムと塩基でウィテッヒ（Ｗｉｔｔｉｇ）反応を行うことで４－メチレンシクロヘキサン－１－オールを得ることができる。これらのアルケニルアルコールの中から選択される不飽和結合を持つアルコールを東京化成（株）製のエピクロロヒドリンとメルク（株）製の水酸化カリウムと触媒として東京化成（株）製の臭化テトラブチルアンモニウムを用いて根本、服部らのＣｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｌｅｔｔｅｒｓ　２０１１，３９（８），８５６－８５７に記載と同様の合成法を応用し、４５℃で加熱撹拌した後、塩酸による中和、水洗、揮発成分を留去する方法で上記一般式（４）中の２置換メタノールの$R^{B'}{}_2CHOH$部分を得ることができる。

[0050] 上記一般式（４）で示される化合物の製造方法としては、原料に相当する$R^{B'}{}_2CHOH$（３．５当量）と東京化成（株）製のエピクロロヒドリン（１．０当量）とメルク（株）製の水酸化カリウム（３．２当量）と触媒として東京化成（株）製の臭化テトラブチルアンモニウム（０．２当量）を用いて根本、服部らのＣｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｌｅｔｔｅｒｓ　２０１１，３９（８），Ｐ８５６－８５７に記載と同様の合成法を応用し、６０℃で加熱撹拌した後、塩酸による中和、水洗、揮発成分を留去する方法を挙げることができる。

[0051] 前記一般式（５）中のR^Dとしては、ヘテロ原子を含む炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の置換基を含有しても良いアクリル基、メタクリル基、アルキニル基、スチリル基、インデニル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基、共役又は非共役アルカジエン基、及びビニルエーテル基のいずれかから選択される１価の不飽和の重合性官能基であることが好ましい。

[0052] 前記一般式（５）中の$R^{C'}$は、１価の反応性基であり、$X=R^{Y'}R^ZO-$、$T-X-R^{Y}{}_yR^ZO-$、$X=R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O-$、$T-X-R^{Y}{}_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$で示される１価の反応性基、及び、片末端に反応性基を持ち炭素数２～１０で繰り返し単位が整数１～１０のオリゴアルキレンオキシ基から選択さ

れるいずれかの反応性基であることが好ましい。

（式中、X、R^{Y}、R^{Z}、y、$R^{Z'}$、及び$R^{Z''}$は前記と同様であり、$R^{Y'}$は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及び炭素原子から選択されるいずれかの原子を０個又は１個含む３価の官能基、Ｔは水酸基、塩素原子、及び臭素原子から選択されるいずれかの原子である。）

[0053] 前記一般式（５）で示される化合物（$R^{C'}R^{D}$）としては、イソシアネート基含有ラジカル重合性化合物、イソチオシアネート基含有ラジカル重合性化合物、ケテン基含有ラジカル重合性化合物、クロロメチル基含有ラジカル重合性化合物、オリゴアルキレンオキサイド含有ラジカル重合性化合物を挙げることができる。

[0054] このうち、イソシアネート基含有ラジカル重合性化合物としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。上記市販品としては、例えばイソシアネートを持つ（メタ）アクリル系化合物は昭和電工（株）製のカレンズＭＯＩ［$OCN(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$］、カレンズＭＯＩ－ＥＧ［$OCN(CH_2)_2O(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$］やカレンズＡＯＩ［$OCN(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$］があり、また東京化成（株）製の３－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネート等がある。また、合成品を使用する場合の典型例を挙げると、相当する重合性基を持ったカルボン酸化合物をクロロギ酸ｉ－ブチルや塩化ピバロイル等で混合酸無水部とした後、アジ化ナトリウムと反応で酸アジド化し、得られた酸アジドを加熱撹拌することよってクルチウス転位（Ｃｕｒｔｉｕｓ）を行うこと、又は、相当する重合性基を持ったアルキルアミン化合物とトリホスゲンを４０℃で加熱撹拌することでイソシアネート基含有ラジカル重合性化合物が得られる。

[0055] イソチオシアネート基含有ラジカル重合性化合物としては、適宜合成したものを使用し、例えば、相当する重合性基を持つ炭素数１～１０のアルキルアルコールを塩化オキサリルや塩化チオニルで塩素化、四臭化炭素や三臭化ホウ素による臭素化、Ｎ－ヨードスクシンイミドやヨウ化ナトリウムによる

ヨウ素化、塩化ｐ－トルエンスルホン酸とトリエチルアミンによるトシル化や塩化メタンスルホン酸とトリエチルアミンによるメシル化して得られる脱離基を持つ化合物とした後、チオシアン酸カリウムと反応させることでイソチオシアネート基含有ラジカル重合性化合物が得られる。

[0056] ケテン基含有ラジカル重合性化合物としては、適宜合成したものを使用し、合成方法は$CH_2=C(CH_3)C(=O)O-R^1-C=C=O$で$R^1$が直鎖、分岐又は環状で中には酸素原子が含まれても良い炭素数１～６のアルキレン基であり、具体的には３－（１－オキソプロプ－１－エニル）メタクリレート、４－（１－オキソブタ－１－エニル）メタクリレート、５－（１－オキソペンタ－１－エニル）メタクリレート、６－（１－オキソヘキサ－１－エニル）メタクリレート、７－（１－オキソヘプタ－１－エニル）メタクリレート、８－（１－オキソオクタ－１－エニル）メタクリレート、６－（２－エチル－１－オキソヘキサ－１－エニル）メタクリレート、２－（３－オキソプロプ－２－エン－１－オキシ）エチルメタクリレートであり、これらの合成法は$CH_2=C(CH_3)C(=O)OCH_2CH=C=O$を代表にして説明すると、市販されている$CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_3OH$をクロム酸やジョーンズ試薬等により酸化して得られるカルボン酸$CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_2C(=O)OH$を塩化チオニル、塩化オキサリル、トリホスゲン、ホスゲン、塩化ホスホリル等の塩素化剤で酸塩化物$CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_2C(=O)Cl$とした後、トリエチルアミン等の中程度の塩基性の第３級有機塩基で処理することによって合成できる。

[0057] クロロメチル基含有ラジカル重合性化合物としては、適宜合成した物を使用し、合成法として、例えば、メタクリル酸と無水炭酸ナトリウムと反応させ、メタクリル酸カリウムとした後、そのままブロモクロロメタンを加えることでクロロメチルメタクリレートが簡便に合成できる。または、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）と水素化ナトリウムを反応させ、ナトリウム塩とした後、そのままブロモクロロメタンを加えることで２－（

クロロメトキシ）エチルメタクリレートが簡便に合成できる。この様に重合性基にヒドロキシ基があれば簡便に合成が可能である。

[0058] オリゴアルキレンオキサイド含有ラジカル重合性化合物としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、東京化成（株）製の２－ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノアセトアセタートモノメタクリラート、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルがあり、片末端が重合性基のメタクリル基で、もう一つの片末端水酸基であるがポリ又はオリゴアルキレンオキサイドは日油（株）製のブレンマーＰＥ－９０、ブレンマーＰＥ－２００、ブレンマーＰＥ－３５０、ブレンマーＰＰ－１０００、ブレンマーＰＰ－８００、ブレンマーＰＰ－５００、ブレンマー５０ＰＥＰ－３００、ブレンマー７０ＰＥＰ－３５０Ｂ、ブレンマー５５ＰＥＰ－８００、ブレンマー１０ＰＥＰ－５００Ｂ、片末端が重合性基のアクリル基で、もう一つの片末端水酸基であるがポリ又はオリゴアルキレンオキサイドのブレンマーＡＥ－９０、ブレンマーＡＥ－２００、ブレンマーＡＥ－４００、ブレンマーＡＰ－１５０、ブレンマーＡＰ－４００、ブレンマーＡＰ－５５０、ブレンマーＡＰ－８００等の水酸基側の片末端をクロロギ酸４－ニトロフェニルによって炭酸４－ニトロフェニル化して反応性官能基を持つオリゴアルキレンオキサイド含有ラジカル重合性化合物を得られる。

[0059] 上記に例示されるもののうち、前記一般式（５）で示される化合物（$R^{C'}$ R^{D}）としては、イソシアネート基含有アクリレート、イソシアネート基含有メタクリレート、イソシアネート基及びエチレングリコール基含有メタクリレート、チオイソシネート基含有アクリレート、チオイソシアネート基含有メタクリレート、ケテン基含有アクリレート、ケテン基含有メタクリレート、クロロメチル基含有アクリレート、クロロメチル基含有メタクリレート、又は、オリゴアルキレンオキサイド含有メタクリレートから選択される反応性官能基を持つ重合性基がより好ましく、特にイソシアネート基含有アクリレート、イソシアネート基含有メタクリレート、イソシアネート基及びエチ

レングリコール基含有メタクリレート、チオイソシネート基含有アクリレートから選択される反応性官能基を持つ重合性基が好ましい。

[0060] また、前記一般式（６）のＲ$^{D'}$の反応性基を持つ不飽和の重合性化合物としては、ヘテロ原子を含む炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の置換基を含有しても良いアクリル基、メタクリル基、アルキニル基、スチリル基、インデニル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基、共役又は非共役アルカジエン基、及びビニルエーテル基のいずれかから選択される不飽和基と、水酸基、アミノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルデヒド基、酸ハロゲン基（酸塩化物基、酸臭化物基、酸ヨウ化物基等）、エステル基、ハロギ酸エステル基（クロロギ酸エステル基、ブロモギ酸エステル基等）、ハロゲン化アルキル基（クロロアルキル基、ブロモアルキル基、ヨードアルキル基等）、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ケテン基、リン酸基、エポキシ基、アジリジン基、トシル基、メシル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ブロマン基、ヨーダン基、ハロゲン化アリール基（クロロアリール基、ブロモアリール基、ヨードアリール基等）、及びニトロアリール基のいずれかから選択される反応性官能基とを直接結合して、又は、連結基を介して分子中に含む不飽和の重合性化合物であることが好ましく、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、東京化成（株）製のメタクリル酸、メタクリル酸クロリド、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、アクリル酸クロリド、クロロメチルスチレン、４－ビニル安息香酸、２－クロロスチレン、３－クロロスチレン、４－クロロスチレン、２－ブロモスチレン、３－ブロモスチレン、４－ブロモスチレン、２－クロロメチルスチレン、３－クロロメチルスチレン、４－クロロメチルスチレン、２－ブロモメチルスチレン、３－ブロモメチルスチレン、４－ブロモメチルスチレン、１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，４－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、１，３－ヘプタジエン、１，４－ヘプタジエン、１，５－ヘプタジエン、１，６－ヘプタジエン、３－ブチン－１－オール、４－

ペンチン－１－オール、５－ヘキシン－１－オール、９－デシン－１－オール、１０－ウンデセン－１－オール、プロピオール酸、５－ヘキシン酸、又は大阪有機合成工業（株）製の２－ヒドロキシプロピルアクリレート（商品名：ＨＰＡ）、４－ヒドロキシブチルアクリレート（商品名：４－ＨＢＡ）を挙げることができ、このうちのアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリドが特に好ましい。

[0061] 上記一般式（４）で示される化合物と、上記一般式（５）で示される化合物又は上記一般式（６）で示される化合物とを反応させる際には、触媒を用いることができる。このような触媒としては、１種類以上の無機又は有機のスズ錯体、チタン錯体、鉄錯体、銅錯体、亜鉛錯体、アルミニウム錯体、ジルコニウム錯体、イットリウム錯体、スカンジウム錯体、インジウム錯体、ランタニウム錯体、セリウム錯体、サマリウム錯体、ユウロピウム錯体、及びケイ素錯体のいずれかから選ばれるルイス酸又は第３級有機塩基であることが好ましく、上記一般式（４）で示される化合物に対して０．００１～０．５００ｍｏｌ％使用することが好ましい。

[0062] 無機又は有機スズ化合物としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクタノエート、ジブチルスズビス（２－エチルヘキサノエート）、ジブチルスズビス（メチルマレエート）、ジブチルスズビス（エチルマレエート）、ジブチルスズビス（ブチルマレエート）、ジブチルスズビス（オクチルマレエート）、ジブチルスズビス（トリデシルマレエート）、ジブチルスズビス（ベンジルマレエート）、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズビスイソオクチルチオグリコレート、ジブチルスズビス２－エチルヘキシルチオグリコレート、ジオクチルスズビス（エチルマレエート）、ジオクチルスズビス（オクチルマレエート）、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルスズビス（ノニルフェノキサイド）、ジブテニルスズオキサイド、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズビス（アセチルアセトナート）、ジブチルスズビス（エチルアセトアセトナート）、ジブチルスズオキサイドとシリケート化合物との反応物

、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物などを挙げることができる。

[0063] 無機又は有機チタン錯体触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトナート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセテート）、又は塩化チタン等に酒石酸等のジオールを反応させた錯体などを挙げることができる。

[0064] 無機又は有機鉄錯体触媒としては、塩化鉄、臭化鉄、鉄アセチルアセトナート、鉄トリフラート、鉄アセテート、鉄ピリジン錯体、鉄ビピリジル錯体、鉄ターピリジル錯体、鉄ピンサー錯体、鉄イミン錯体、鉄ザレン錯体、鉄テトラメチレンジアミン錯体、鉄エチレンジアミン錯体、鉄エフェドリン錯体、鉄カルボニル錯体、鉄ジエニル錯体、フェロセン錯体などを挙げることができる。

[0065] 無機又は有機銅錯体触媒としては、塩化銅、臭化銅、銅アセチルアセトナート、銅トリフラート、銅アセテート、銅ピリジン錯体、銅ビピリジル錯体、銅ピンサー錯体、銅イミン錯体、銅ザレン錯体、銅テトラメチレンジアミン錯体、銅エチレンジアミン錯体、銅エフェドリン錯体、銅カルボニル錯体、銅ジエニル錯体などを挙げることができる。

[0066] 無機又は有機亜鉛錯体触媒としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、亜鉛トリフラート、亜鉛アセテート、亜鉛ピリジン錯体、亜鉛ビピリジル錯体、亜鉛ターピリジル錯体、亜鉛ピンサー錯体、亜鉛イミン錯体、亜鉛ザレン錯体、亜鉛テトラメチレンジアミン錯体、亜鉛エチレンジアミン錯体、亜鉛エフェドリン錯体、亜鉛カルボニル錯体、亜鉛ジエニル錯体などを挙げることができる。

[0067] 無機又は有機アルミニウム錯体触媒としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムトリフラート、アルミニウムアセテート、アルミニウムピリジン錯体、アルミニウムビ

ピリジル錯体、アルミニウムピンサー錯体、アルミニウムイミン錯体、アルミニウムザレン錯体、アルミニウムテトラメチレンジアミン錯体、アルミニウムエチレンジアミン錯体、アルミニウムエフェドリン錯体、トリメチルアルミニウムに水を添加して調製するメチルアルミノキサン（通称ＭＡＯ）などを挙げることができる。

[0068] 無機又は有機ジルコニウム錯体触媒としては、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムトリフラート、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムピリジン錯体、ジルコニウムビピリジル錯体、ジルコニウムターピリジル錯体、ジルコニウムピンサー錯体、ジルコニウムイミン錯体、ジルコニウムザレン錯体、ジルコニウムテトラメチレンジアミン錯体、ジルコニウムエチレンジアミン錯体、ジルコニウムエフェドリン錯体、ジルコニウムカルボニル錯体、ジルコニウムジエニル錯体、塩化ジルコノセンなどを挙げることができる。

[0069] 無機又は有機イットリウム錯体触媒としては、塩化イットリウム、臭化イットリウム、イットリウムアセチルアセトナート、イットリウムトリフラート、イットリウムアセテート、イットリウムピリジン錯体、イットリウムビピリジル錯体、イットリウムターピリジル錯体、イットリウムピンサー錯体、イットリウムイミン錯体、イットリウムザレン錯体、イットリウムテトラメチレンジアミン錯体、イットリウムエチレンジアミン錯体、イットリウムエフェドリン錯体、イットリウムカルボニル錯体、イットリウムジエニル錯体などを挙げることができる。

[0070] 無機又は有機スカンジウム錯体触媒としては、塩化スカンジウム、臭化スカンジウム、スカンジウムアセチルアセトナート、炭酸スカンジウム、スカンジウムトリフラート、スカンジウムアセテート、スカンジウムピリジン錯体、スカンジウムビピリジル錯体、スカンジウムターピリジル錯体、スカンジウムピンサー錯体、スカンジウムイミン錯体、スカンジウムザレン錯体、スカンジウムテトラメチレンジアミン錯体、スカンジウムエチレンジアミン錯体、スカンジウムエフェドリン錯体、スカンジウムカルボニル錯体、スカ

ンジウムジエニル錯体などを挙げることができる。

[0071] 無機又は有機インジウム錯体触媒としては、塩化インジウム、臭化インジウム、インジウムアセチルアセトナート、インジウムトリフラート、インジウムアセテート、インジウムピリジン錯体、インジウムビピリジル錯体、インジウムピンサー錯体、インジウムイミン錯体、インジウムザレン錯体、インジウムテトラメチレンジアミン錯体、インジウムエチレンジアミン錯体、インジウムエフェドリン錯体、インジウムカルボニル錯体などを挙げることができる。

[0072] 無機又は有機ランタニウム錯体触媒としては、塩化ランタン、臭化ランタン、ランタニウムアセチルアセトナート、ランタニウムトリフラート、ランタニウムアセテート、ランタニウムピリジン錯体、ランタニウムビピリジル錯体、ランタニウムターピリジル錯体、ランタニウムピンサー錯体、ランタニウムイミン錯体、ランタニウムザレン錯体、ランタニウムテトラメチレンジアミン錯体、ランタニウムエチレンジアミン錯体、ランタニウムエフェドリン錯体、ランタニウムカルボニル錯体、ランタニウムジエニル錯体などを挙げることができる。

[0073] 無機又は有機セリウム錯体触媒としては、塩化セリウム、臭化セリウム、炭酸セリウム、セリウムアセチルアセトナート、セリウムトリフラート、セリウムアセテート、セリウムピリジン錯体、セリウムビピリジル錯体、セリウムターピリジル錯体、セリウムピンサー錯体、セリウムイミン錯体、セリウムザレン錯体、セリウムテトラメチレンジアミン錯体、セリウムエチレンジアミン錯体、セリウムエフェドリン錯体、セリウムカルボニル錯体、セリウムジエニル錯体などを挙げることができる。

[0074] 無機又は有機サマリウム錯体触媒としては、塩化サマリウム、臭化サマリウム、ヨウ化サマリウム炭酸セリウム、サマリウムアセチルアセトナート、サマリウムトリフラート、サマリウムアセテート、サマリウムピリジン錯体、サマリウムビピリジル錯体、サマリウムターピリジル錯体、サマリウムピンサー錯体、サマリウムイミン錯体、サマリウムザレン錯体、サマリウムテ

トラメチレンジアミン錯体、サマリウムエチレンジアミン錯体、サマリウムエフェドリン錯体、サマリウムカルボニル錯体、サマリウムジエニル錯体などを挙げることができる。

[0075] 無機又は有機ユウロピウム錯体触媒としては、塩化ユウロピウム、臭化ユウロピウム、ヨウ化ユウロピウム炭酸セリウム、ユウロピウムアセチルアセトナート、ユウロピウムトリフラート、ユウロピウムアセテート、ユウロピウムピリジン錯体、ユウロピウムビピリジル錯体、ユウロピウムターピリジル錯体、ユウロピウムピンサー錯体、ユウロピウムイミン錯体、ユウロピウムザレン錯体、ユウロピウムテトラメチレンジアミン錯体、ユウロピウムエチレンジアミン錯体、ユウロピウムエフェドリン錯体、ユウロピウムカルボニル錯体、ユウロピウムジエニル錯体などを挙げることができる。

[0076] 無機又は有機ケイ素錯体触媒としては、塩化ケイ素、臭化ケイ素、炭酸ケイ素、ケイ素アセチルアセトナート、ケイ素トリフラート、ケイ素アセテート、ケイ素ピリジン錯体、ケイ素ビピリジル錯体、ケイ素ターピリジル錯体、ケイ素ピンサー錯体、ケイ素イミン錯体、ケイ素ザレン錯体、ケイ素テトラメチレンジアミン錯体、ケイ素エチレンジアミン錯体、ケイ素エフェドリン錯体、ケイ素カルボニル錯体、ケイ素ジエニル錯体などを挙げることができる。ケイ素錯体としては、トリメチルシリルトリフラートを挙げることができる。

[0077] また、第三級の有機塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン（Et_3N）、ジイソプロピルエチルアミン（ＤＩＰＥＡ）、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、Ｎ－メチルピロリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－メチルモルホリン（ＮＭＯ）、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）、Ｎ－メチルイミダゾール（ＮＭＩ）、ピリジン、２－メチルピリジン、３－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２，６－ルチジン、１，３，５－コリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）、ピラジン、キノリン、１，８－ジアザ

ビシクロ－［５，４，０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、１，４－ジアザビシクロ－［２，２，２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）等を挙げることができる。この反応においてより好ましいのは、テトライソプロピルチタネート、ジブチルスズジラウレート、鉄アセチルアセトナート、Et_3Nであり、上記の中で最も好ましいのは鉄アセチルアセトナートである。

[0078] 上記触媒の触媒量としては、上記一般式（４）で示される化合物に対して０．００１～０．５００ｍｏｌ％使用することが好ましく、より好ましくは０．００５～０．０５０ｍｏｌ％である。０．００１ｍｏｌ％以上であれば、反応が進行しやすく、０．５００ｍｏｌ％以下であれば、反応系が着色することが少ないため好ましい。また、毒性や反応性を考慮して最も好ましいのは０．００５～０．０１ｍｏｌ％の範囲である。

[0079] 上記反応においては、無溶剤でも溶剤を使用してもよく、溶剤を用いる場合、用いる溶剤としては単独又は混合して使用しても良い非プロトン性溶剤であることが好ましく、炭素数１～６個から選択される炭化水素基を含む置換又は非置換の炭素数６～１２の芳香族炭化水素化合物、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６個から選択される炭化水素基を含む置換又は非置換の炭素数５～１２の飽和脂環式炭化水素化合物、窒素上に直鎖、分岐又は環状の炭素数が１～８個の炭化水素で置換されても良く、直鎖、分岐又は環状のアミド化合物、直鎖、分岐又は環状の炭素数が１～８個の飽和又は不飽和の炭化水素でそれぞれ独立して酸素原子に置換されても良く、直鎖、分岐又は環状で酸素が１個又は２個含むエーテル化合物、炭素数１～６の直鎖、分岐又は環状のアルキルニトリル、炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状で飽和又は不飽和のハロゲン化炭化水素化合物から選択されるものであることが好ましい。

[0080] このような溶剤としては、例えば、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、１，３，５－メシチレン、１，２，３－メシチレン、１，２，４－メシチレン、エチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉ－プロピルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｉ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチル

ベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｎ－ペンチルベンゼン、ｉ－ペンチルベンゼン、ｓｅｃ－ペンチルベンゼン、ｔ－ペンチルベンゼン、ｎ－ヘキシルベンゼン、ｉ－ヘキシルベンゼン、ｓｅｃ－ヘキシルベンゼン、ｔ－ヘキシルベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、ｉ－ブチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルシクロヘキサン、ｎ－ペンチルシクロヘキサン、ｉ－ペンチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ペンチルシクロヘキサン、ｔ－ペンチルシクロヘキサン、ｎ－ヘキシルシクロヘキサン、ｉ－ヘキシルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ヘキシルシクロヘキサン、ｔ－ヘキシルシクロヘキサン、リモネン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）－ピリミジノン（ＤＭＰＵ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジエチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル（ＴＢＭＥ）、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル（ＣＰＭＥ）、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）、１，４－ジオキサン、２－メチルテトラヒドロフラン、２－エチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル、α，α，α－トリフルオロメチルベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタンから選ばれるが、より好ましいのはトルエン、エチルベンゼン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンであり、最も好ましいのはトルエン又は無溶剤である。

[0081] ＩＩ）前記一般式（３）で示される中間体にシロキサン鎖を導入する工程

本発明のＨＢシリコーンに含有される前記一般式（１）で示される化合物は、前記一般式（２）で示される化合物（R^{A}’）と上記の方法で得られた前記一般式（３）で示される中間体とをヒドロシリル化反応させることにより

得られるものであることが好ましい。

[0082] 上記一般式（２）で示される化合物の$R^{A'}$としては、分子中に一つ反応性水素を持つシロキサン（Ｈ－シロキサン）であれば、特に限定されず、直鎖、分岐又は環状のいずれの構造であってもよい。

[0083] 上記ヒドロシリル化反応においてＨ－シロキサンを適量使用することが好ましく、前記一般式（３）で示される中間体の末端アルケニル基１つに対して０．９０～１．００モル当量のＨ－シロキサンを使用することがより好ましく、さらに好ましくは末端アルケニル基１つに対して０．９５～１．００モル当量のＨ－シロキサンを使用することである。本発明では、ヒドロシリル化反応でのオレフィンの内部転位体の抑制が可能になったため、Ｈ－シロキサンの使用量の調整、特に削減が容易になり、上記のようなＨ－シロキサンの量でも十分な効果を発揮することができる。

[0084] また、上記ヒドロシリル化反応において触媒は単独又は溶剤等で希釈して使用しても良く、好ましくは遷移金属触媒であり、より好ましくは白金触媒である。このような白金触媒としては、塩化白金酸・６水和物［スパイヤー触媒（Ｓｐｅｉｅｒ）］、カーステッド触媒（Ｋａｒｓｔｅｄｔ：$Pt_2[[(CH_2=CH)(CH_3)_2Si]_2O]_3$）、アシュビー触媒（Ａｓｈｂｙ：$Pt_4[CH_2=CHSi(CH_3)O]_4$）、ラモルー触媒（Ｌａｍｏｒｅａｕｘ：Ｐｔ－オクタナール／オクタノール錯体）から選ばれるものが好ましく、入手容易さと反応性を考慮して最も好ましい触媒はカーステッド触媒又はアシュビー触媒である。

[0085] 上記ヒドロシリル化反応においては、無溶剤でも溶剤を使用してもよく、溶剤を用いる場合には、炭素数１～６個から選択される炭化水素基を含む置換又は非置換の炭素数６～１２の芳香族炭化水素化合物、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６個から選択される炭化水素基を含む置換又は非置換の炭素数５～１２の飽和脂環式炭化水素化合物、窒素上に直鎖、分岐又は環状の炭素数が１～８個の炭化水素で置換されても良く、直鎖、分岐又は環状のアミド化合物、直鎖、分岐又は環状の炭素数が１～８個の飽和又は不飽和の炭化

水素でそれぞれ独立して酸素原子に置換されても良く、直鎖、分岐又は環状で酸素が１～３個含むエーテル化合物、酸素原子で置換されても良い炭素数１～７の直鎖、分岐又は環状のケトン化合物、炭素数１～６の直鎖、分岐又は環状のアルキルニトリル、炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状で飽和又は不飽和のハロゲン化炭化水素化合物、直鎖又は分岐の炭化水素で炭素数１～６から選択されるアルコール化合物から選択されることが好ましい。

[0086] このような溶剤としては、例えば、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、１，３，５－メシチレン、１，２，３－メシチレン、１，２，４－メシチレン、エチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉ－プロピルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｉ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｎ－ペンチルベンゼン、ｉ－ペンチルベンゼン、ｓｅｃ－ペンチルベンゼン、ｔ－ペンチルベンゼン、ｎ－ヘキシルベンゼン、ｉ－ヘキシルベンゼン、ｓｅｃ－ヘキシルベンゼン、ｔ－ヘキシルベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、ｉ－ブチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルシクロヘキサン、ｎ－ペンチルシクロヘキサン、ｉ－ペンチルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ペンチルシクロヘキサン、ｔ－ペンチルシクロヘキサン、ｎ－ヘキシルシクロヘキサン、ｉ－ヘキシルシクロヘキサン、ｓｅｃ－ヘキシルシクロヘキサン、ｔ－ヘキシルシクロヘキサン、リモネン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアセトアミド（ＤＭＡｃ）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、１，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロ－２（１Ｈ）－ピリミジノン（ＤＭＰＵ）、ジエチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル（ＴＢＭＥ）、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル（ＣＰＭＥ）、ジフェニルエーテル、ジメトキシメタン（ＤＭＭ）、１，２－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）、ジオキサン、

２－メチルテトラヒドロフラン、２－エチルテトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、α，α，α－トリフルオロメチルベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール（ＩＰＡ）、ｎ－ブチルアルコール、ｉ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、１，２－エチレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ジヒドロキシプロパン、２－メトキシエタノール、２－（２－メトキシエトキシ）エタノールから選ばれるが、より好ましいのは無溶剤又はトルエン、エチルベンゼン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、エタノール、ＩＰＡである。

[0087] 尚、前記一般式（１）におけるR^B中のR^{b2}を炭素数１～１０の炭化水素基とする場合、上述の工程で得られたＨＢシリコーンのR^B中の水素原子を置換反応により上記の炭化水素基に置換してもよい。このような反応を行うことで、ＨＢシリコーンの柔軟性を調整することができる。

[0088] このようにして得られたＨＢシリコーンは、単独の重合体又は、他の重合性化合物との共重合体を含むシリコーン変性組成物とすることができる。他の重合性化合物としては、特に限定されず、後述の用途に応じて適切なものを用いることができる。

[0089] このようなシリコーン変性組成物は、塗料、眼用デバイス組成物、又は化粧料組成物として好適に用いることができる。このうち、塗料としては、防汚性塗料用、電子材料用透明塗料用のものを例示でき、化粧料組成物としては、スキンケア用、毛髪用、制汗剤用、脱臭剤用、メイクアップ用、又は、紫外線防御用のものを例示できる。

実施例

[0090] 以下、合成例、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は下記の例により制限を受ける物ではなく、適当に変更を加えて実施することも可能であ

り、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0091] 尚、本実施例において、分子構造は主に核磁気共鳴分光法（^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ）及び赤外分光法（ＩＲ）により測定を行い、分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー（以降ＧＰＣと略すこともある）測定をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶液で測定した。

[0092] ［合成例１］

［［CH_2＝ＣＨ（CH_2）$_2$$OCH_2$］$_2$$CHOCH_2$］$_2$ＣＨＯＨの合成

［［CH_2＝ＣＨ（CH_2）$_2$$OCH_2$］$_2$$CHOCH_2$］$_2$ＣＨＯＨは上述通りに２段階で合成した。まず、第１段階として、温度計、撹拌装置、窒素導入管を装着した３口フラスコに３－ブテン－１－オール（３．５ｍｏｌ）、水酸化カリウム（３．２ｍｏｌ）と臭化テトラブチルアンモニウム（０．２ｍｏｌ）を加え、室温にて撹拌後、滴下ロートに入ったエピクロロヒドリン（１．０ｍｏｌ）を内部温度が４５℃を維持するように滴下した。滴下後、オイルバスを用いて６０℃で加熱撹拌し、グリシジルエーテル由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲのシグナルが消失した後、４Ｍ塩酸により中和し、水での洗浄、飽和食塩水処理、芒硝処理、ろ過処理した後、原料のアルコールを減圧下で留去し、残渣を蒸留（１３０℃／６００Ｐａ）することで淡黄色透明油状の生成物を得た。分光学的データは

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ ２．３４（ｔｑ，Ｊ＝１．２，６．７Ｈｚ，４Ｈ），３．４８（ｄｄ，Ｊ＝９．８，６．３Ｈｚ，４Ｈ），３．５３（ｄｄ，Ｊ＝６．８，１．６Ｈｚ，４Ｈ），３．９４（ｄｄｄ，Ｊ＝１１．６，６．２，３．８Ｈｚ，１Ｈ），５．０４（ｄｑ，Ｊ＝９．１，１．６Ｈｚ，２Ｈ），５．０９（ｄｑ，Ｊ＝１７．２，１．７Ｈｚ，２Ｈ），５．８１（ｄｄｄ，Ｊ＝１７．２，９．１，６．７Ｈｚ，２Ｈ）．

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ ３４．１４（CH_2×２），６９．５０（ＣＨ），７０．８２（CH_2×２），７１．９４（CH_2×２），７８．８０（ＣＨ×２），１１６．５６（CH_2＝ＣＨ×

2），　１３５．１６（CH_2＝CH×２）．

ＩＲ　（ＮａＣｌ）　ν　９１４，　９９５，　１０２３，　１１１２，

１３８２，　２８６４，　３０７７，　３４４２．

となり、［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOH（ＧＤＢＥ）を収率は８２％で合成できた。

[0093]　次に、第２段階として、得られたＧＤＢＥから［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOCH_2］$_2$CHOHを製造する方法で、温度計、撹拌装置、窒素導入管を装着した３口フラスコに［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOH（３．５ｍｏｌ当量）、水酸化カリウム（３．２ｍｏｌ当量）と臭化テトラブチルアンモニウム（０．２ｍｏｌ）を加え、室温にて撹拌後、エピクロロヒドリン（１．０ｍｏｌ当量）を内部温度が４５℃を超えないように滴下した。その後、オイルバスを用いて６０℃で加熱撹拌した後、４Ｍ塩酸により中和し、水での洗浄、飽和食塩水処理、芒硝処理、ろ過処理後、［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOHを減圧下（１３０℃／６００Ｐａ）で留去して無色透明油状の生成物を得た。分光学的データは

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　２．３５（ｔｑ，　Ｊ＝１．３，　６．７Ｈｚ，　８Ｈ），　３．４２－３．８４（ｍ，　２４Ｈ），　３．９３（ｄｄｄ，　Ｊ＝１１．６，　６．１，　３．７Ｈｚ，　１Ｈ），　５．０３（ｄｑ，Ｊ＝９．０，１．６Ｈｚ，４Ｈ），　５．０９（ｄｑ，Ｊ＝１７．３，　１．３Ｈｚ，　４Ｈ），　５．８３（ｄｄｄ，Ｊ＝１７．３，　９．０，　６．７Ｈｚ，　４Ｈ）．

^{13}Ｃ－ＮＭＲ　（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　３４．１６（CH_2×４），　６９．５１（ＣＨ），　７０．８０（CH_2×４），　７１．９５（CH_2×４），　７８．６８（ＣＨ×２），　１１６．５６（CH_2＝CH×４），　１３５．２０（CH_2＝CH×２）．

ＩＲ　（ＮａＣｌ）　ν　９１５，　９９７，　１０２１，　１１１２，

１３８３，　２８６５，　３０７６，　３４４１．

となり、［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOCH_2］$_2$CHOHを

収率７９％で合成した。

[0094] ［合成例２］

［［CH_2＝C（CH_3）（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOCH_2］$_2$CHOH（GDiPE）の合成

合成例１の第１段階目の３－ブテン－１－オールを３－メチル－３－ブテン－１－オール（イソプレノール）に変更した以外は合成例１と同様の方法で淡黄色透明油状の生成物を得た。分光学的データは

^{1}H－NMR（４００MHz，$CDCl_3$）δ ２．３４（ｔｑ，Ｊ＝１．２，６．７Ｈｚ，４Ｈ），３．４８（ｄｄ，Ｊ＝９．８，６．３Ｈｚ，４Ｈ），３．５３（ｄｄ，Ｊ＝６．８，１．６Ｈｚ，４Ｈ），３．９４（ｄｄｄ，Ｊ＝１１．６，６．２，３．８Ｈｚ，１Ｈ），５．０４（ｄｑ，Ｊ＝９．１，１．６Ｈｚ，２Ｈ），５．０９（ｄｑ，Ｊ＝１７．２，１．７Ｈｚ，２Ｈ），５．８１（ｄｄｄ，Ｊ＝１７．２，９．１，６．７Ｈｚ，２Ｈ）．

^{13}C－NMR（１００MHz，$CDCl_3$）δ ３４．１４（CH_2×２），６９．５０（CH），７０．８２（CH_2×２），７１．９４（CH_2×２），７８．８０（CH×２），１１６．５６（CH_2＝CH×２），１３５．１６（CH_2＝CH×２）．

ＩＲ（ＮａＣｌ）ν ９１４，９９５，１０２３，１１１２，１３８２，２８６４，３０７７，３４４２．

となり、［CH_2＝C（CH_3）（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOH（GDiPE）を収率は８０％で合成できた。

[0095] 次に、第２段階として、合成例１のＧＤＢＥを上記合成例２で得たＧＤｉＰＥに変えた以外は同様の方法で無色透明油状の生成物を得た。分光学的データは

^{1}H－NMR（４００MHz，$CDCl_3$）δ １．７１（ｓ，６Ｈ），２．３５（ｔｑ，Ｊ＝１．３，６．７Ｈｚ，８Ｈ），３．４２－３．８４（ｍ，２４Ｈ），３．９３（ｄｄｄ，Ｊ＝１１．６，６

．１，　３．７Ｈｚ，　１Ｈ），　４．８７（ｓ，　４Ｈ），　４．９３（ｓ，　４Ｈ）．

^{13}Ｃ－ＮＭＲ　（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　３４．１６（CH_2×４），　６９．５１（ＣＨ），　７０．８０（CH_2×４），　７１．９５（CH_2×４），　７８．６８（ＣＨ×２），　１１６．５６（CH_2＝ＣＨ×４），　１３５．２０（CH_2＝ＣＨ×２）．

ＩＲ　（ＮａＣｌ）　ν　９１５，　９９７，　１０２１，　１１１２，　１３８３，　２８６５，　３０７６，　３４４１．

となり、［［CH_2＝Ｃ（CH_3）（CH_2）$_2$ＯCH_2］$_2$ＣＨＯCH_2］$_2$ＣＨＯＨを収率７８％で合成した。

[0096] ［合成例３］

温度計、マグネチックスターラーバー、窒素導入管を装着した１００ｍＬ３口フラスコに上記合成例１で合成した［［CH_2＝ＣＨ（CH_2）$_2$ＯCH_2］$_2$ＣＨＯCH_2］$_2$ＣＨＯＨ　２０．０ｇ（４３．８ｍｏｌ）、（株）同仁化学研究所製の鉄アセチルアセトナート［Ｆｅ（ａｃａｃ）$_3$］触媒　０．７９ｍｇ（０．００５ｍｏｌ％）、ＢＨＴ　２．７０ｍｇ（１００ｐｐｍ）を加え、撹拌しながら４０℃まで加熱した。そこに滴下ロートに入ったカレンズＭＯＩ　７．１４ｇ（４６．０ｍｏｌ）を内温が４５℃を超えないように滴下した。そのままの温度で３０分間撹拌後、^{1}Ｈ－ＮＭＲによりカルバミン酸エステル由来のシグナル（５．００ｐｐｍ）が水素比で１Ｈ分生成したら反応温度を室温へ戻し、活性炭８１ｍｇ（０．３ｗｔ％）を加え、１時間室温にて撹拌した。その後、活性炭をろ別し、減圧下で小過剰のカレンズＭＯＩを留去し（９０～１００℃／＜１ＫＰａ）、淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　１．９５（ｔ，　Ｊ＝１．２Ｈｚ，　３Ｈ），　２．３１（ｄｔ，　Ｊ＝６．７，　１．３Ｈｚ．　８Ｈ），　３．４２－３．８４（ｍ，２４Ｈ），　４．２１（ｔ，　Ｊ＝５．３Ｈｚ，　２Ｈ），　５．４９－５．５１（ｍ，　１０Ｈ），　５．５

9（t，J＝1．2Hz，1H），5．80（ddt，J＝17．0，10．3，6．7Hz，4H），6．11（s，1H）．

^{13}C－NMR（75MHz，$CDCl_3$）δ 34．15（CH_2×4），40．66（CH_2），69．50（CH），70．84（CH_2×2），70．87（CH_2×4），71．68（CH_2），71．96（CH_2×4），78．67（CH×2），116．55（CH_2＝CH×4），125．28（CH_2＝C（CH_3）），135．25（CH_2＝CH×4），135．99（CH_2＝C（CH_3）），155．72（C＝O），166．63（C＝O）．

IR（NaCl）ν 798，840，1033，1160，1259，1725，2926，2959，3356．

となり、［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$$OCH_2$］$_2$CHOC（＝O）NH（$CH_2$）$_2$OC（＝O）C（$CH_3$）＝$CH_2$を収率８９％で得た。

[0097] ［合成例４］

上記合成例３の［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$$OCH_2$］$_2$$CHOCH_2$］$_2$CHOHを上記合成例２で合成した［［$CH_2$＝C（$CH_3$）（$CH_2$）$_2$$OCH_2$］$_2$$CHOCH_2$］$_2$CHOHに変えた以外は合成例３と同じ条件で反応を行い、淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは

^{1}H－NMR（400MHz，$CDCl_3$）δ 1．72（s，12H），1．95（t，J＝1．2Hz，3H），2．31（dt，J＝6．7，1．3Hz．8H），3．42－3．84（m，24H），4．21（t，J＝5．3Hz，2H），4．87（s，4H），4．94（s、4H），5．49－5．51（m，6H），5．59（t，J＝1．2Hz，1H），6．11（s，1H）．

^{13}C－NMR（75MHz，$CDCl_3$）δ 34．15（CH_2×4），40．66（CH_2），69．50（CH），70．84（CH_2×2），70．87（CH_2×4），71．68（CH_2），71．96（CH_2×4），78．67（CH×2），116．55（CH_2＝C

H×4），　125．28（CH_2＝C（CH_3）），　135．25（CH_2＝CH×4），　135．99（CH_2＝C（CH_3）），　155．72（C＝O），　166．63（C＝O）．

IR（NaCl）ν　798，　840，　1033，　1160，　1259，　1725，　2926，　2959，　3356．

となり、［［CH_2＝C（CH_3）（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOC（＝O）NH（CH_2）$_2$OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2を収率８２％で得た。

[0098] ［合成例５］

合成例３の［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOCH_2］$_2$CHOHを［［CH_2＝CHCH_2OCH_2］$_2$CHOCH_2］$_2$CHOH（GDAE）に変えた以外は合成例３と同様のモル比及び作業手順で淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは

^{1}H－NMR（４００MHz，CDCl$_3$）δ　1．95（t，J＝1．2Hz，３H），３．４０－３．８５（m，２４H），４．２１（t，J＝5．４Hz，２H），５．４９－５．５２（m，１０H），５．６０（t，J＝1．４Hz，１H），５．８５（ddt，J＝１７．０，１０．３，６．７Hz，４H），６．１０（s，１H）．

^{13}C－NMR（７５MHz，CDCl$_3$）δ　４０．７０（CH_2），６９．５３（CH），７０．８４（CH_2×２），７０．９１（CH_2×４），７１．６７（CH_2），７１．９５（CH_2×４），７８．６８（CH×２），１１６．３３（CH_2＝CH×４），１２５．３０（CH_2＝C（CH_3）），１３５．２１（CH_2＝CH×４），１３６．００（CH_2＝C（CH_3）），１５５．７３（C＝O），１６６．６４（C＝O）．

IR（NaCl）ν　７９７，　８４３，　１０３４，　１１６３，　１２６１，　１７２６，　２９３１，　２９６６，　３４３３．

となり、［［CH_2＝CHCH_2OCH_2］$_2$CHOC（＝O）NH（CH_2）$_2$

ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2を収率９２％で得た。

[0099] ［実施例１］

温度計、マグネチックスターラーバー、窒素導入管を装着した１００ｍＬ３口フラスコに合成例１で合成した［［CH_2＝ＣＨ（CH_2）$_2$ＯCH_2］$_2$ＣＨＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ（CH_2）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2　１８．３ｇ（２９．９ｍｍｏｌ）、ＢＨＴ　７．９１ｍｇ（１００ｐｐｍ）、トルエン　２３．６ｇ（３０ｗｔ％）を加え、１－ブチル－９－ヒドロ－１，１，３，３，５，５，７，７，９，９－デカメチルペンタシロキサン　４５．０ｇ（１０９ｍｍｏｌ）を入れた滴下ロートをフラスコに装着し、６０℃まで撹拌しながら昇温した。そこに、カーステッド触媒（Ｋａｒｓｔｅｄｔ、Ｐｔ$_2$［［（CH_2＝ＣＨ）（CH_3）$_2$Ｓｉ］$_2$Ｏ］$_3$）の０．５ｗｔ％トルエン溶液　４７．４ｍｇ（３ｐｐｍ）をマイクロシリンジにて加え、そのままの温度で１０分間撹拌した後、Ｈ－シロキサンを内部温度が６５℃を超えないように滴下し、発熱が収まってから^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定したところオレフィンのシグナルが消失していることを確認した。その後、反応温度を室温まで戻した後、活性炭０．２４ｇ（０．３ｗｔ％）を加え、室温で１時間撹拌し、活性炭をろ別後、トルエンを減圧下で留去し（１００℃／＜１ＫＰａ）、淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０３で

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．０３－０．０８（ｍ，１６０Ｈ），　０．４８－０．５８（ｍ，１６Ｈ），　０．８８（ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，　１２Ｈ），　１．２４－１．４２（ｍ，　２４Ｈ），　１．５７（ｑｕｉｎ．，　Ｊ＝７．０Ｈｚ，　８Ｈ），　１．９４（ｓ，３Ｈ），　３．３０－３．８４（ｍ，　２４Ｈ），　４．２１（ｔ，　Ｊ＝５．２Ｈｚ，　２Ｈ），　４．８８－５．０８（ｍ，　２Ｈ），　５．５８（ｔ，　Ｊ＝１．５Ｈｚ，　１Ｈ），　６．１１（ｓ，　１Ｈ）．

^{13}Ｃ－ＮＭＲ　（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．０３（CH_3×１６），　０．６２（CH_3×８），　０．７９（CH_3×１６），　１３．４

0（CH_2×4），17．77（CH_2×4），17．81（CH_2×4），19．50（CH_2×4），25．31（CH_2×4），26．01（CH_2×4），33．05（CH_2×4），40．61（CH_2），69．54（CH），70．81（CH_2×2），71．71（CH_2），71．93（CH_2×4），78．71（CH×2），125．33（CH_2＝C（CH_3）），135．96（CH_2＝C（CH_3）），155．71（C＝O），166．71（C＝O）．

IR（NaCl）ν 797，839，1031，1159，1261，1728，2924，2959，3353．

となり、[[Bu[Si（CH_3）$_2$O]$_4$Si（CH_3）$_2$（CH_2）$_4$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC（＝O）NH（CH_2）$_2$OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2を収率９０％で得た。

[0100] ［実施例２］

実施例１中の１－ブチル－９－ヒドロ－１，１，３，３，５，５，７，７，９，９－デカメチルペンタシロキサンを２－ヒドロ－１，１，１，２，３，３，３－ヘプタメチルトリシロキサンに変えた以外は実施例１と同様のモル比及び作業手順で、淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは分子量分布Mw／Mn＝１．０５で

^{1}H－NMR（４００MHz，$CDCl_3$）δ －０．０２（s，１２H），０．０４－０．１５（m，７２H），０．３５－０．５０（m，８H），１．４５－１．６５（m，８H），１．９２（s，３H），３．３０－３．８５（m，２４H），４．２２（t，J＝５．２Hz，２H），４．９０－５．１０（m，２H），５．５９（t，J＝１．５Hz，１H），６．１０（s，１H）．

^{13}C－NMR（１００MHz，$CDCl_3$）δ －０．５６（CH_3×４），１．５３（CH_3×２４），１３．３０（CH_2×４），１７．８９（CH_3），２３．０１（CH_2×４），４０．５９（CH_2），６９．５６（CH），７０．８２（CH_2×２），７１．７２（CH_2）

，　７１．９５（CH_2×４），　７８．６９（CH×２），　１２５．３５（CH_2＝C（CH_3）），　１３５．９８（CH_2＝C（CH_3）），　１５５．７３（C＝O），　１６６．６８（C＝O）．

ＩＲ　（ＮａＣｌ）　ν　７９８，　８４１，　１０３３，　１１６１，　１２５９，　１７２６，　２９２５，　２９６２，　３３５６．

となり、［［［Ｓｉ（CH_3）$_3$Ｏ］$_2$Ｓｉ（CH_3）（CH_2）$_4$ＯCH_2］$_2$ＣＨＯCH_2］$_2$ＣＨＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ（CH_2）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2を収率９２％で合成できた。

[0101] ［実施例３］

実施例１中の［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$ＯCH_2］$_2$ＣＨＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ（CH_2）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2（合成例１）を合成例４で得られた［［CH_2＝Ｃ（CH_3）（CH_2）$_2$ＯCH_2］$_2$ＣＨＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ（CH_2）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2に変えた以外は実施例１と同様のモル比及び作業手順で淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０３で

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．０３－０．０８（ｍ，１６０Ｈ），　０．４４－０．５８（ｍ，　１６Ｈ），　０．６５（ｑ，　Ｊ＝１４．７，　４．９Ｈｚ，　８Ｈ），　０．８８（ｔ，　Ｊ＝７．１Ｈｚ，　１２Ｈ），　０．９４（ｄ，　Ｊ＝６．６Ｈｚ，　１２Ｈ），　１．２４－１．４２（ｍ，　２０Ｈ），　１．５７（ｑｕｉｎ．，　Ｊ＝７．０Ｈｚ，　８Ｈ），　１．９４（ｓ，　３Ｈ），　３．３０－３．８４（ｍ，　２４Ｈ），　４．２１（ｔ，　Ｊ＝５．２Ｈｚ，　２Ｈ），　４．８８－５．０８（ｍ，　２Ｈ），　５．５８（ｔ，　Ｊ＝１．５Ｈｚ，　１Ｈ），　６．１１（ｓ，　１Ｈ）．

^{13}Ｃ－ＮＭＲ　（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）　δ　０．０３（CH_3×１６），　０．６２（CH_3×８），　０．７９（CH_3×１６），　１１．９０（CH_3×４），　１７．７７（CH_2×４），　１７．８１（CH_2×４），　１９．５０（CH_2×４），　２５．３１（CH×４），　２６．０１（

CH_2×4），　33．05（CH_2×4），　40．61（CH_2），　69．54（CH），　70．81（CH_2×2），　71．71（CH_2），　71．93（CH_2×4），　78．71（CH×2），　125．33（CH_2＝C（CH_3）），　135．96（CH_2＝C（CH_3）），　155．71（C＝O），　166．71（C＝O）．

IR（NaCl）ν　797，　839，　1031，　1159，　1261，　1728，　2924，　2959，　3353．

となり、［［Bu［Si（CH_3）$_2$O］$_4$Si（CH_3）$_2$（CH_2）$_4$OCH_2］$_2$CHOCH_2］$_2$CHOC（＝O）NH（CH_2）$_2$OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2を収率９０％で得た。

[0102] ［実施例４］

実施例１中の［［CH_2＝CH（CH_2）$_2$OCH_2］$_2$CHOC（＝O）NH（CH_2）$_2$OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2（合成例１）を合成例５で得られた［［CH_2＝CHCH_2OCH_2］$_2$CHOC（＝O）NH（CH_2）$_2$OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2に変えた以外は実施例１と同様のモル比及び作業手順で淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは

^{1}H－NMR（４００MHz，$CDCl_3$）δ　0．02－0．10（m，　１２０H），　0．４６－0．５８（m，　１６H），　0．８８（t，　J＝6．9Hz，　１２H），　1．２５－1．３７（m，　１６H），　1．４９－1．６３（m，　１６H），　1．９４（s，３H），　３．３３－３．８６（m，　２４H），　４．２１（q，　J＝４．７Hz，　２H），　４．９０－５．０７（m，　２H），　５．５９（t，　J＝1．５Hz，　１H），　６．１１（s，　１H）．

^{13}C－NMR（７５MHz，$CDCl_3$）δ　0．００（CH_3×１６），　0．６３（CH_3×８），　0．８１（CH_3×１６），　１３．４３（CH_2×４），　１７．７６（CH_2×４），１９．５１（CH_2×４），２５．３３（CH_2×４），　２６．０３（CH_2×４），　３３．０９（C

H_2×4），　４０．５１（CH_2），　６９．５０（CH），　７０．８３（CH_2×２），　７１．７６（CH_2），　７１．８９（CH_2×４），　７８．７８（CH×２），　１２５．３６（CH_2＝C（CH_3）），　１３５．９１（CH_2＝C（CH_3）），　１５５．７７（C＝O），　１６６．７３（C＝O）．

ＩＲ（ＮａＣｌ）　ν　７９８，　８４０，　１０３３，　１１６０，　１２５９，　１７２５，　２９２６，　２９５９，　３３５６．

となり、［［Ｂｕ［Ｓｉ（CH_3）$_2$Ｏ］$_4$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_3$$OCH_2$］$_2$ＣＨＯ$CH_2$］$_2$ＣＨＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ（$CH_2$）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（$CH_3$）＝$CH_2$を収率８０％で得た。

[0103] ［実施例５］

合成例５で得られた［［CH_2＝$CHCH_2OCH_2$］$_2$ＣＨＯＣ（＝Ｏ）ＮＨ（CH_2）$_2$ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2を用いて実施例２と同様のモル比及び作業手順で淡黄色透明油状の生成物を得た。得られた生成物の分光学的データは分子量分布Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０６で

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　（４００ＭＨｚ，$CDCl_3$）　δ　０．０１（ｓ，　１２Ｈ），０．０８（ｓ，　７２Ｈ），　０．４３（ｔ，　Ｊ＝８．３Ｈｚ，８Ｈ），　１．４４－１．６５（ｍ，　１６Ｈ），　１．９５（ｓ，　３Ｈ），　３．２８－３．８６（ｍ，　２４Ｈ），　４．２２（ｑ，　Ｊ＝５．０Ｈｚ，　２Ｈ），　４．９０－５．０８（ｍ，　２Ｈ），　５．５９（ｔ，　Ｊ＝１．５Ｈｚ，　１Ｈ），　６．１１（ｓ，　１Ｈ）．

^{13}Ｃ－ＮＭＲ　（７５ＭＨｚ，$CDCl_3$）　δ　－０．７３（CH_3×４），　１．４５（CH_3×２４），　１３．２８（CH_2×４），　１７．８３（CH_2），　２２．９５（CH_2×４），　３９．８５（CH_2），　６３．２８（CH），　６９．０２（CH_2×４），　７１．６７（CH_2），　７３．６０（CH×２），　７３．６８（CH_2×４），　７８．４０（CH_2×２），　１２５．１３（CH_2＝C（CH_3）），　１３５．７９（CH_2＝C），　１５５．６１（C＝O），　１６６．４６（C＝O）．

ＩＲ（ＮａＣｌ） ν ９１４，９９５，１０２３，１１１２，１３８２，１７２４，２８６４，３０７７，３４４２．

となり、[[Bu[Si(CH$_3$)$_2$O]$_4$Si(CH$_3$)$_2$(CH$_2$)$_3$OCH$_2$]$_2$CHOCH$_2$]$_2$CHOC(=O)NH(CH$_2$)$_2$OC(=O)C(CH$_3$)=CH$_2$を収率８４％で得た。

[0104] 実施例１～３の^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲやＩＲでは主生成物であるシリコーン４本鎖を示してあり、副生成物である二重結合が内部転位したシリコーン３本鎖、２本鎖は生成量が少量であるためにＮＭＲやＩＲでは全帰属はできていなく、実施例４及び５ではシリコーン４本鎖のものは主生成物とはならなかったがＮＭＲを読み取り帰属した。ＴＨＦ溶媒を用いたＧＰＣ測定によりオレフィンの内部転位体の量を測定した。その結果を表１に示す。実施例４及び５はアリル基を用いており、オレフィンの内部転位が発生したものの、シロキサン鎖を４本導入できたものを少量ながら得ることができた。また、３－ブテニル基を用いた実施例１及び２やイソプレニル基を用いた実施例３では、シロキサン鎖を４本導入した対称ハイパーブランチ化合物を主生成物として実施例４及び５よりも高純度で製造することができた。

[0105] [表1]

	シロキサン鎖数				
	４本	３本	２本	１本	０本
実施例１	９０	９	１	－	－
実施例２	８９	１４	２	－	－
実施例３	１００	－	－	－	－
実施例４	５	４４	３６	１４	１
実施例５	４	９	６０	１８	９

[0106] このようにして得られたＨＢシリコーンは、シロキサン鎖を持つ高度な分岐構造でありながら、従来よりもその分岐骨格自体に柔軟性を持ち、かつ、重合性官能基の反応性が良好なものとなる。

[0107] 尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても

本発明の技術的範囲に包含される。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明により塗料、眼用デバイス組成物や、スキンケア、毛髪、制汗剤、脱臭剤、メイクアップ又は紫外線防御を含む化粧料組成物等に有用な対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物とそのモジュール化した製造方法を与える。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示される化合物を含有するものであることを特徴とする対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物。

$$[(R^{A}R^{B})_{2}CHOCH_{2}]_{2}CHOR^{C}{}_{c}R^{D} \qquad (1)$$

（式中、R^{A}は１価の直鎖、分岐又は環状のシロキサン鎖である。R^{B}は$-CH_{2}CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_{2}-$で示され、$R^{b1}$、$R^{b2}$、$R^{b3}$、及び$R^{b4}$がそれぞれ同一でも異なっていても良い水素原子又は互いに結合しても良い炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基である２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基、ｎ１は０～１０から選択される整数である。R^{C}は２価の連結基、ｃは０又は１である。R^{D}は不飽和の重合性官能基である。）

[請求項2] 前記一般式（１）中のR^{B}で示される２価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基のうち、ｎ１が１～１０から選択される整数であり、ｎ１が１のとき、R^{b1}が炭素数１～１０の炭化水素基、R^{b2}が水素原子を示すことを特徴とする請求項１に記載の対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物。

[請求項3] 前記一般式（１）中のR^{C}で示される２価の連結基が、$-XR^{Y}{}_{y}R^{Z}O-$、$-XR^{Y}{}_{y}CR^{Z'}R^{Z''}O-$で示される２価の連結基、及び、炭素数２～１０で繰り返し単位が整数１～１０のオリゴアルキレンオキシ基から選択されるいずれかの連結基であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物。

（式中、Ｘは$-CH_{2}-$、－Ｃ（＝Ｏ）－、及び－Ｃ（＝Ｓ）－から選択されるいずれかであり、R^{Y}は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又は炭素原子から選択されるいずれかの原子を０個又は１個含む２価の官能基であり、R^{Z}は酸素原子で置換してもよい炭素数２～１０の直鎖、分岐又は環状のアルキレン基で、ｙは０又は１から選択される整数であり、$R^{Z'}$と$R^{Z''}$はそれぞれ炭素数１～１０のアルキル基で

ある。）

[請求項4] 請求項１乃至請求項３に記載の対称ハイパーブランチ型シリコーン変性重合性化合物の製造方法であって、

前記一般式（１）で示される化合物を、下記一般式（２）で示される化合物と下記一般式（３）で示される中間体とをヒドロシリル化反応させることによって製造することを特徴とするモジュール化した製造方法。

$R^{A'}$ （２）

（式中、$R^{A'}$は分子中に一つ反応性水素基を持つ直鎖、分岐又は環状でシロキサンである。）

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ （３）

（式中、$R^{B'}$は$CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$で示される末端に二重結合を持つ１価のハイドロカルボニレンメチレンエーテル基であり、R^{b1}、R^{b3}、及びR^{b4}は前記と同様であり、ｎ１’は０～１０から選択される整数である。R^C、ｃ、R^Dは前記と同様である。）

[請求項5] 前記一般式（３）中のｎ１’が１～１０から選択される整数であることを特徴とする請求項４に記載のモジュール化した製造方法。

[請求項6] 前記ヒドロシリル化反応において触媒を使用し、前記一般式（２）で示される化合物を前記一般式（３）で示される中間体の末端アルケニル基に対して０．８０～１．００ｍｏｌ％使用することを特徴とする請求項４又は請求項５に記載のモジュール化した製造方法。

[請求項7] 前記ヒドロシリル化反応に使用する触媒が、遷移金属触媒であることを特徴とする請求項６に記載のモジュール化した製造方法。

[請求項8] 前記遷移金属触媒が白金触媒であることを特徴とする請求項７に記載のモジュール化した製造方法。

[請求項9] 前記一般式（３）で示される中間体を、下記一般式（４）で示される化合物と、下記一般式（５）で示される化合物又は下記一般式（６

）で示される化合物とを反応させることにより製造することを特徴とする請求項４乃至請求項８のいずれか一項に記載のモジュール化した製造方法。

（$R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$　　（４）

（式中、$R^{B'}$は前記と同様である。）

$R^{C'}$　R^{D}　　（５）

（式中、R^{D}は前記と同様であり、$R^{C'}$は、１価の反応性基である。）

$R^{D'}$　　（６）

（式中、$R^{D'}$は反応性官能基を持つ不飽和の重合性化合物である。）

[請求項10]　前記一般式（５）中の$R^{C'}$で示される１価の反応性基が、$X=R^{Y'}R^{Z}O-$、$T-X-R^{Y}{}_yR^{Z}O-$、$X=R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O-$、$T-X-R^{Y}{}_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$で示される１価の反応性基、及び、片末端に反応性基を持ち炭素数２～１０で繰り返し単位が整数１～１０のオリゴアルキレンオキシ基から選択されるいずれかの反応性基であることを特徴とする請求項９に記載のモジュール化した製造方法。

（式中、Ｘ、R^{Y}、R^{Z}、ｙ、$R^{Z'}$、及び$R^{Z''}$は前記と同様であり、$R^{Y'}$は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及び炭素原子から選択されるいずれかの原子を０個又は１個含む３価の官能基、Ｔは水酸基、塩素原子、及び臭素原子から選択されるいずれかの原子である。）

[請求項11]　前記一般式（５）中のR^{D}が、ヘテロ原子を含む炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の置換基を含有しても良いアクリル基、メタクリル基、アルキニル基、スチリル基、インデニル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基、共役又は非共役アルカジエン基、及びビニルエーテル基のいずれかから選択される１価の不飽和の重合性官能基であることを特徴とする請求項９又は請求項１０に記載のモジュール化した製造方法。

[請求項12] 前記一般式（６）のＲ$^{D'}$が、ヘテロ原子を含む炭素数１～１０の直鎖、分岐又は環状の置換基を含有しても良いアクリル基、メタクリル基、アルキニル基、スチリル基、インデニル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ノルボルニル基、共役又は非共役アルカジエン基、及びビニルエーテル基のいずれかから選択される不飽和基と、水酸基、アミノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルデヒド基、酸ハロゲン基、エステル基、ハロギ酸エステル基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ケテン基、リン酸基、エポキシ基、アジリジン基、トシル基、メシル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ブロマン基、ヨーダン基、ハロゲン化アリール基、及びニトロアリール基のいずれかから選択される反応性官能基とを直接結合して、又は、連結基を介して分子中に含む不飽和の重合性化合物であることを特徴とする請求項９に記載のモジュール化した製造方法。

[請求項13] 請求項９乃至請求項１２のいずれか一項に記載のモジュール化した製造方法であって、前記一般式（４）で示される化合物と、前記一般式（５）で示される化合物又は前記一般式（６）で示される化合物との反応において、１種類以上の無機又は有機のスズ錯体、チタン錯体、鉄錯体、銅錯体、亜鉛錯体、アルミニウム錯体、ジルコニウム錯体、イットリウム錯体、スカンジウム錯体、インジウム錯体、ランタニウム錯体、セリウム錯体、サマリウム錯体、ユウロピウム錯体、及びケイ素錯体のいずれかから選ばれるルイス酸又は第３級有機塩基からなる触媒を使用し、該触媒を前記一般式（４）で示される化合物に対して０．００１～０．５００ｍｏｌ％使用することを特徴とするモジュール化した製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F7/10(2006.01)i, *C07C271/16*(2006.01)i, *C07F7/08*(2006.01)i, *C08F30/08*(2006.01)i, *C08F290/06*(2006.01)i, *C08G77/20*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n, *C07C269/02*(2006.01)n
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)
C07F7/10, C07C271/16, C07F7/08, C08F30/08, C08F290/06, C08G77/20, C07B61/00, C07C269/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-44579 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), entire text & US 6184407 B1 & EP 976775 A2 & DE 69927644 D & DE 69927644 T & CA 2273131 A & CA 2273131 A1	1-13
A	JP 2001-40093 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), entire text & US 6306992 B1 & EP 1072602 A1 & DE 60002262 D & DE 60002262 T & KR 10-2001-0049919 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)	15 April, 2014 (15.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/049246 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), entire text & US 2012/0269747 A1 & EP 2492300 A1 & CN 102666663 A & KR 10-2012-0094933 A	1-13
A	WO 2008/093655 A1 (The University of Tokushima), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0078] to [0080] (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０００５０３

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. C07F7/10(2006.01)i, C07C271/16(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C269/02(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. C07F7/10, C07C271/16, C07F7/08, C08F30/08, C08F290/06, C08G77/20, C07B61/00, C07C269/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2000-44579 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 2000.02.15, 全文 & US 6184407 B1 & EP 976775 A2 & DE 69927644 D & DE 69927644 T & CA 2273131 A & CA 2273131 A1	1-13
A	JP 2001-40093 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 2001.02.13, 全文 & US 6306992 B1 & EP 1072602 A1 & DE 60002262 D & DE 60002262 T & KR 10-2001-0049919 A	1-13

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０８．０４．２０１４	国際調査報告の発送日 １５．０４．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３９６８ 水島　英一郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2011/049246 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2011.04.28, 全文 & US 2012/0269747 A1 & EP 2492300 A1 & CN 102666663 A & KR 10-2012-0094933 A	1-13
A	WO 2008/093655 A1 (国立大学法人徳島大学) 2008.08.07, 段落[００７８]－[００８０] (ファミリーなし)	1-13