

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4755824号
(P4755824)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)

(51) Int. Cl.

C08G 77/50 (2006.01)

F 1

C08G 77/50

請求項の数 8 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2004-501487 (P2004-501487)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月29日 (2003. 4. 29)
 (65) 公表番号 特表2005-523980 (P2005-523980A)
 (43) 公表日 平成17年8月11日 (2005. 8. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/013203
 (87) 国際公開番号 W02003/093349
 (87) 国際公開日 平成15年11月13日 (2003. 11. 13)
 審査請求日 平成18年3月23日 (2006. 3. 23)
 (31) 優先権主張番号 60/377, 425
 (32) 優先日 平成14年5月1日 (2002. 5. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 596012272
 ダウ・コーニング・コーポレイション
 アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
 ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
 2200
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順
 (74) 代理人 100122437
 弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

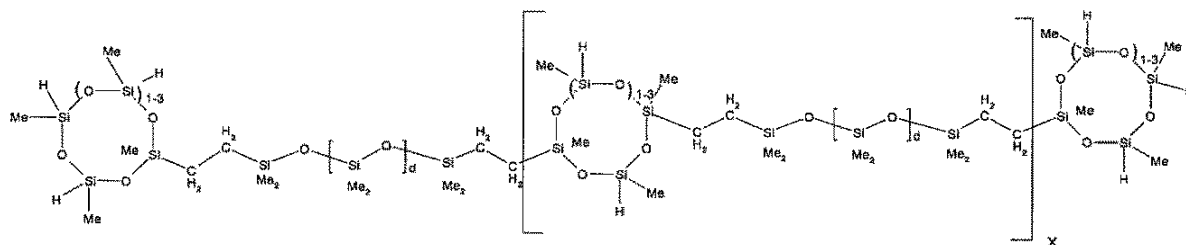
(54) 【発明の名称】 オルガノハイドロジェンシリコン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

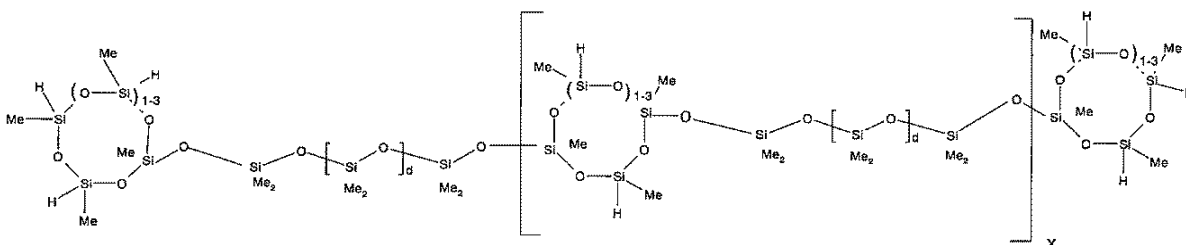
分子1個につき少なくとも1個のケイ素結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物であって、下記構造：

【化 1】



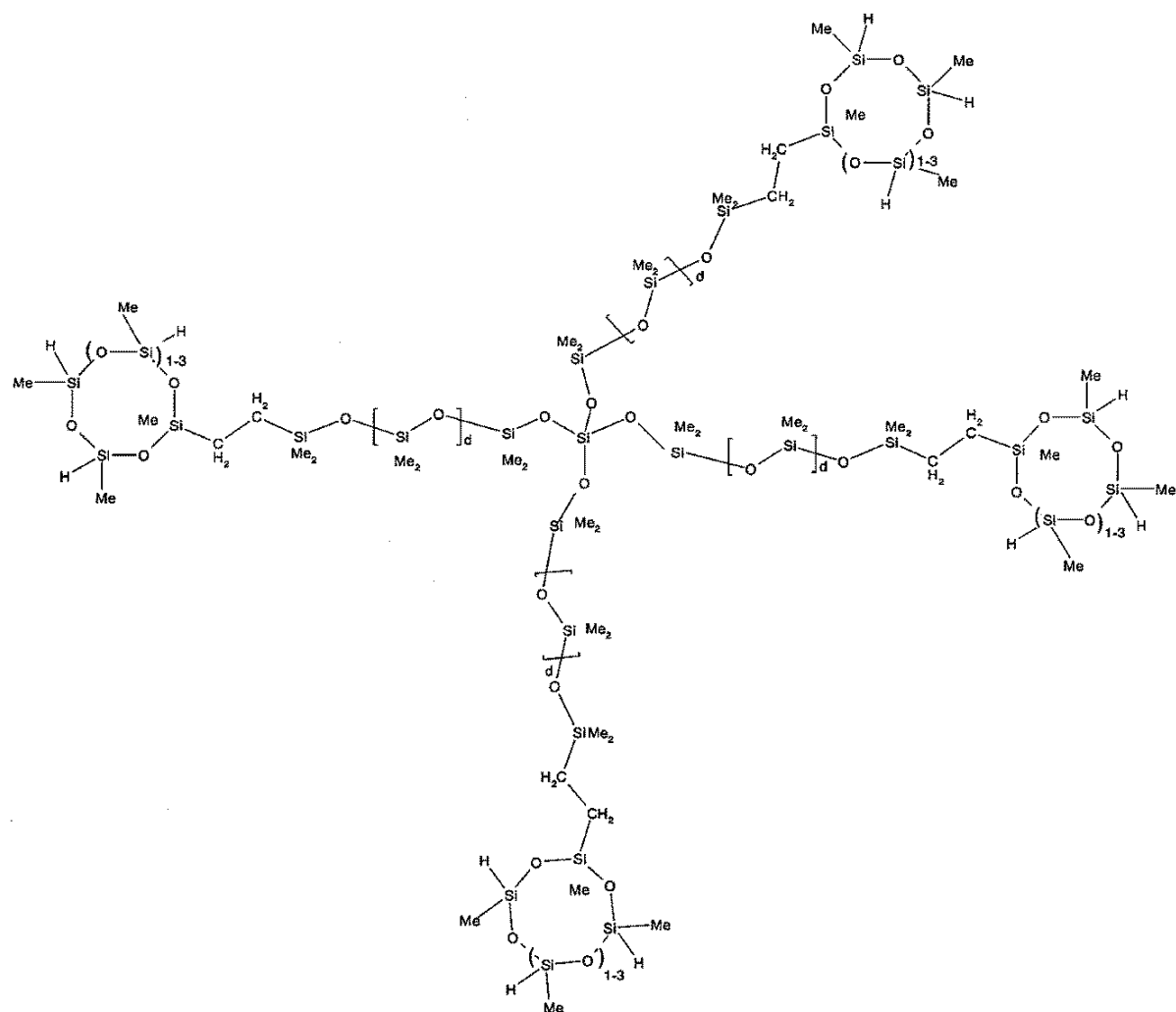
10

【化 2】



20

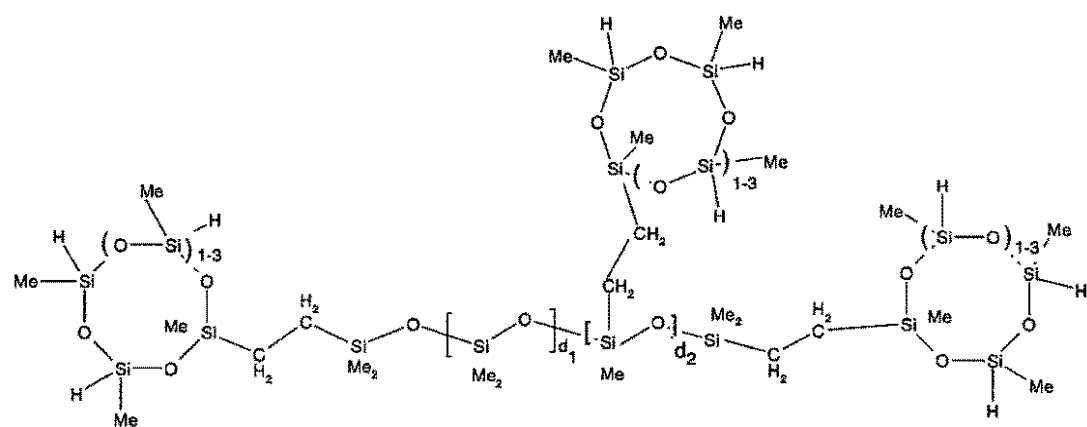
【化 3】



10

20

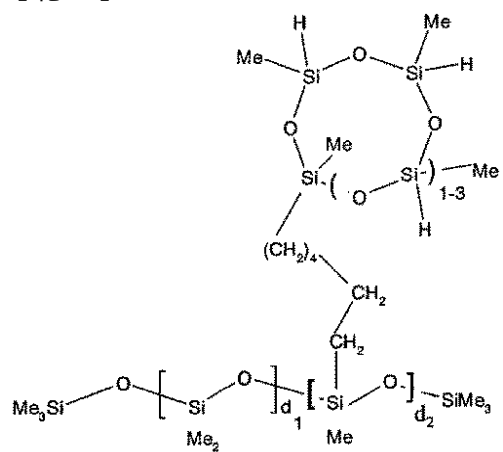
【化 4】



30

40

【化 6】

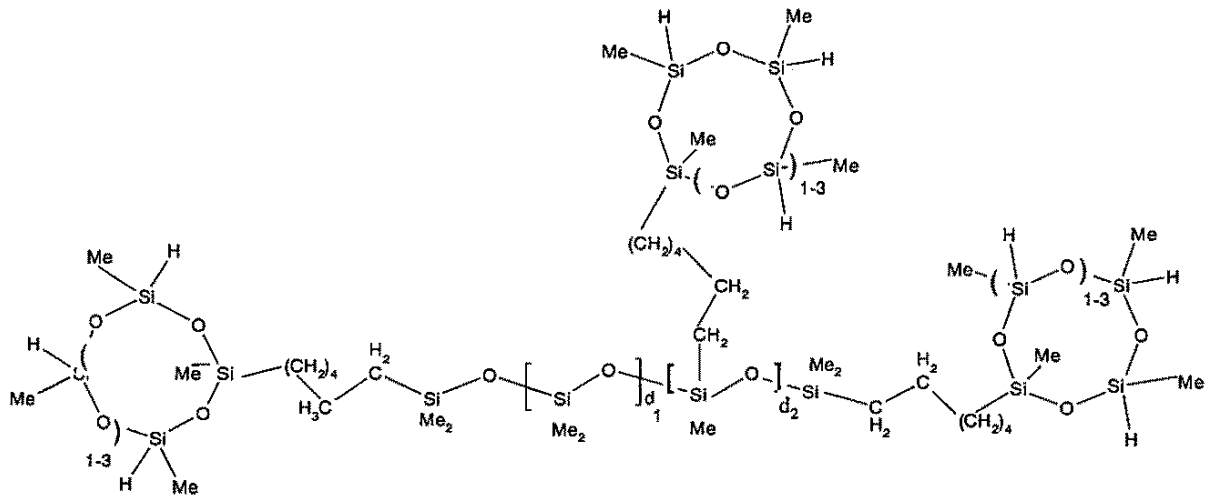


20

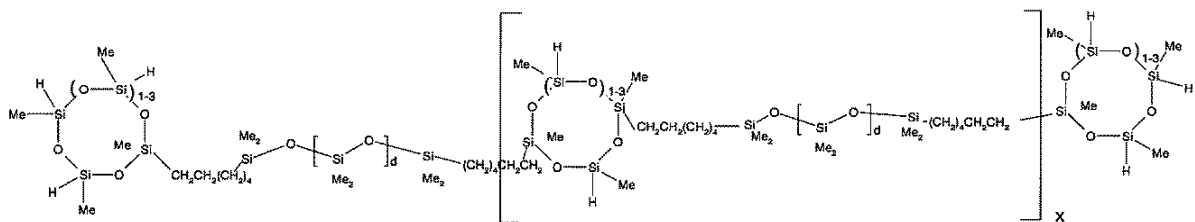
[illegible]

30

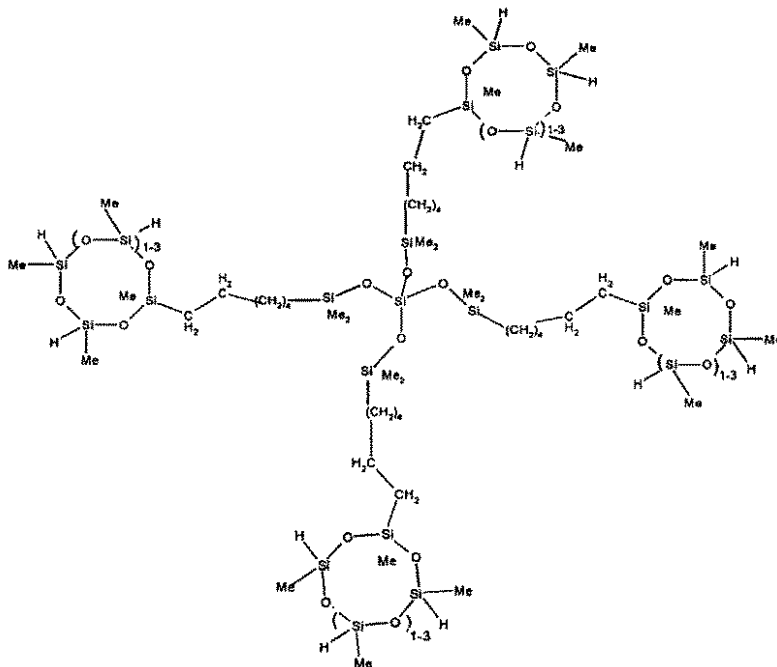
【化 8】



【化 9】



【化 10】



(式中、Me はメチルであり、 $d_1 + d_2 = d$ であり、 d は 1 ~ 5000 の整数であり、 x は 1 ~ 100 の範囲である)

のいずれかで表される、オルガノハイドロジェンシリコン化合物。

【請求項 2】

前記オルガノハイドロジェンシリコン化合物は、下記構造：

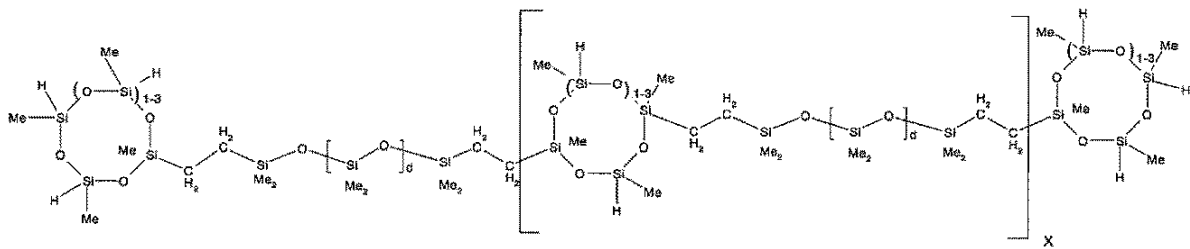
10

20

30

40

【化 1 1】



(式中、Me はメチルであり、d は平均 8 であり、x は 1 ~ 15 の整数である)
で表される、請求項 1 に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

10

【請求項 3】

Si H 結合の 5 ~ 70 % が、炭化水素、オキシ炭化水素、またはアリルグリシジルエーテルもしくはビニルシクロヘキシルエポキシドのヒドロシリル化により誘導される官能基で置換される、請求項 1 または 2 に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

【請求項 4】

Si H 結合の 5 ~ 50 % が、アリルグリシジルエーテル (プロピルグリシジルエーテル基) またはビニルシクロヘキシルエポキシドのヒドロシリル化により誘導される官能基、アルキル基またはアルケニル基で置換される、請求項 1 または 2 に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

20

【請求項 5】

Si H 結合の 10 ~ 30 % が、アリルグリシジルエーテル (プロピルグリシジルエーテル基) のヒドロシリル化により誘導される官能基で置換される、請求項 1 または 2 に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

【請求項 6】

前記オルガノハイドロジェンシリコン化合物は、1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素結合水素原子を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

【請求項 7】

前記オルガノハイドロジェンシリコン化合物は、1 分子当たり少なくとも 3 個のケイ素結合水素原子を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

30

【請求項 8】

前記オルガノハイドロジェンシリコン化合物は、5 ~ 50,000 mPa・s の粘度を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のオルガノハイドロジェンシリコン化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1 分子当たり少なくとも 1 個のケイ素結合水素原子および少なくとも 1 個のシクロシロキサンを含有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物に関する。

40

【0002】

ヒドロシリル化は、種々の物質をカップリングする既知の方法である。ヒドロシリル化に関しては一般に、少なくとも 1 個の脂肪族不飽和を有する物質および少なくとも 1 個の Si H 基を有する物質を必要とする。分子中に存在する脂肪族不飽和に対する Si H の平均数に応じて、このカップリングには、連鎖延長または架橋 / 硬化が含まれ得る。ヒドロシリル化により硬化するシリコーン組成物は、コーティング、エラストマー、接着剤、発泡体または流体を製造するための広範囲の各種用途に有用である。ヒドロシリル化により硬化するシリコーン組成物の基本的な構成成分としては、アルケニル化ポリオルガノシロキサン、通常末端アルケニル基を有する線状ポリマー、アルケニル化ポリオルガノシロキサンを架橋するように設計されたポリオルガノハイドロジェンシロキサン架橋剤、お

50

よび上述の架橋反応を触媒するための触媒が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

ヒドロキシル化により硬化する組成物の性能における改善は、例えば硬化の容易さ、すなわち比較的低温での硬化時間の減少、配合浴の作動時間の延長、すなわちより長い薄膜およびバルク浴寿命、基材へのコーティングの固着、剥離性能、および特に剥離コーティングのような高触媒コーティングに関しては、触媒レベルを減少させた上述の領域における優れた性能の維持、したがってコストの低減に関して、絶え間なく求められている。

【 0 0 0 4 】

ヒドロシリル化により硬化する組成物に関して最適な性能を達成する際の重要なパラメータは、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン架橋剤の構造である。通常使用される標準的な構造としては、トリメチルシリルで末端キャップされたメチルハイドロジェンシロキサンポリマー、トリメチルシリルで末端キャップされたメチルハイドロジェンジメチルシロキサンコポリマー、およびハイドロジェンジメチルシリルで末端キャップされたジメチルシロキサンポリマーが挙げられる。分岐または樹脂構造を含む変形もまた既知である。

10

【 0 0 0 5 】

本発明は、ヒドロシリル化反応で有用な 1 分子当たり少なくとも 1 個のケイ素結合水素原子および少なくとも 1 個のシクロシロキサンを含有する新規オルガノハイドロジェンシリコン化合物を教示する。

【 0 0 0 6 】

20

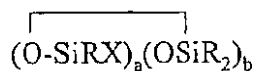
本発明は、1 分子当たり少なくとも 1 個のケイ素結合水素原子および少なくとも 1 個のシクロシロキサンを含有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物に関する。

【 0 0 0 7 】

本発明は、下記式 (I) :

【 0 0 0 8 】

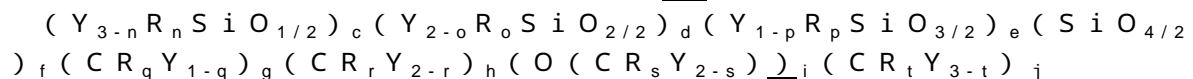
【 化 1 】



【 0 0 0 9 】

30

(式中、R はそれぞれ独立して、水素原子、および脂肪族不飽和を含まない 1 個 ~ 2 0 個の炭素原子を含む一価炭化水素基から選択され、a は、1 ~ 1 8 の整数であり、b は、1 ~ 1 9 の整数であり、a + b は、3 ~ 2 0 の整数であり、X はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基、または - Z - R⁴ 基 (ここで、Z はそれぞれ独立して、酸素原子、および 2 個 ~ 2 0 個の炭素原子を含む二価の炭化水素基から選択され、R⁴ 基はそれぞれ独立して、- B R_u Y_{2-u} または下記式 (I I)) :

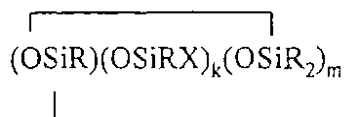


(式中、B はホウ素を指し、R はそれぞれ独立して、上述の通りであり、c + d + e + f + g + h + i + j の合計は少なくとも 2 であり、n は、0 ~ 3 の整数であり、o は、0 ~ 2 の整数であり、p は、0 ~ 1 の整数であり、q は、0 ~ 1 の整数であり、r は、0 ~ 2 の整数であり、s は、0 ~ 2 の整数であり、t は、0 ~ 3 の整数であり、u は、0 ~ 2 の整数であり、Y はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基、または Z - G 基 (ここで、Z は上述の通りであり、G はそれぞれ、下記式 (I I I)) :

40

【 0 0 1 0 】

【化2】



【0011】

(式中、RおよびXは上述の通りであり、kは、0～18の整数であり、mは、0～18の整数であり、k+mは、2～20の整数である)

で表されるシクロシロキサンである)から選択される)で表される基から選択され、但し、式(II)において前記Y基の1つは、式(I)のシクロシロキサンへR⁴基を結合させるZ基で置換され、さらに(a)式(I)の少なくとも1つのX基は、-Z-R⁴基であり、(b)Zが二価の炭化水素基であり、a=1、c=2、e+f+g+h+i+j=0、かつd>0である場合、少なくとも1つのd単位(すなわち、Y_{2-o}R_oSiO_{2/2})は-Z-G基を含有するか、またはc単位(すなわち、Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})は-Z-G基を有さないか、もしくは少なくとも2つの-Z-G基を有し、(c)Zが二価の炭化水素基であり、a=1、c=2、かつd+e+f+g+h+i+j=0である場合、c単位(すなわち、Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})は-Z-G基を有さないか、または少なくとも2つの-Z-G基を有し、(d)g+h+i+j>0である場合、c+d+e+f>0である)から選択される官能基である)

10

で表される分子1個につき少なくとも1個のケイ素結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物に関する。

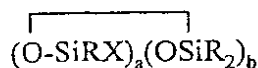
20

【0012】

本発明はまた、下記式(I)：

【0013】

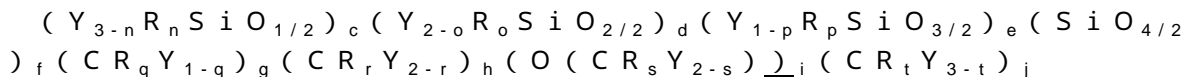
【化3】



【0014】

(Rはそれぞれ独立して、水素原子、および脂肪族不飽和を含まない1個～20個の炭素原子を含む一価炭化水素基から選択され、aは、1～18の整数であり、bは、2～19の整数であり、a+bは、3～20の整数であり、Xはそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基、または-Z-R⁴基(ここで、Zはそれぞれ独立して、酸素原子、および2個～20個の炭素原子を含む二価の炭化水素基から選択され、R⁴基はそれぞれ独立して、-BR_uY_{2-u}または下記式(II)：

30

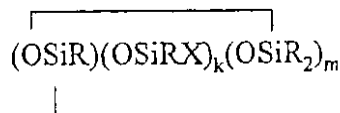


(式中、Bはホウ素を指し、Rはそれぞれ独立して、上述の通りであり、c+d+e+f+g+h+i+jの合計は少なくとも2であり、nは、0～3の整数であり、oは、0～2の整数であり、pは、0～1の整数であり、qは、0～1の整数であり、rは、0～2の整数であり、sは、0～2の整数であり、tは、0～3の整数であり、uは、0～2の整数であり、Yはそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基、またはZ-G基(ここで、Zは上述の通りであり、Gは、下記式(III)：

40

【0015】

【化 4】



【0016】

(式中、RおよびXは上述の通りであり、kは、0～18の整数であり、mは、0～18の整数であり、k+mは、2～20の整数である)

で表されるシクロシロキサンである)から選択される)で表される基から選択され、但し、式(II)において前記Y基の1つは、式(I)のシクロシロキサンへR⁴基を結合させるZ基で置換され、さらに(a)式(I)の少なくとも1つのX基は、-Z-R⁴基であり、(b)Zが二価の炭化水素基であり、a=1、c=2、e+f+g+h+i+j=0、かつd>0である場合、少なくとも1つのd単位(すなわち、Y_{2-o}R_oSiO_{2/2})は-Z-G基を含有するか、またはc単位(すなわち、Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})は-Z-G基を有さないか、もしくは少なくとも2つの-Z-G基を有し、(c)Zが二価の炭化水素基であり、a=1、c=2、かつd+e+f+g+h+i+j=0である場合、c単位(すなわち、Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})は-Z-G基を有さないか、または少なくとも2つの-Z-G基を有し、(d)g+h+i+j>0である場合、c+d+e+f>0である)から選択される官能基である)

で表される分子1個につき少なくとも1個のケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物に関する。

【0017】

本明細書中で使用する場合、「脂肪族不飽和」という用語は、炭素-炭素の多重結合を指す。

【0018】

式(I)、(II)および(III)において、Rはそれぞれ独立して、水素原子、および脂肪族不飽和を含まない1個～20個の炭素原子を含む一価炭化水素基から選択される。Rの一価の炭化水素基はそれぞれ、線状、分岐状または環状であり得る。Rの一価の炭化水素基はそれぞれ、無置換であり得るか、またはハロゲン原子で置換され得る。Rの一価の炭化水素基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ノナフルオロブチルエチル、クロロメチルおよびデシルのようなアルキル基、シクロヘキシルのような脂環式基、フェニル、トリルおよびキシリル、クロロフェニルのようなアリール基、ならびにベンジル、スチリルおよび-メチルスチリルのようなアラルキル基で例示され得る。R基はそれぞれ独立して、水素原子、1個～8個の炭素原子を含むアルキル基、または6個～9個の炭素原子を含むアリール基から選択されるのが好ましい。R基はそれぞれ独立して、水素原子、メチル、-メチルスチリル、3,3,3-トリフルオロプロピルおよびノナフルオロブチルエチルから選択されるのが最も好ましい。Rはそれぞれ、望ましい場合に同一であってもよく、あるいは異なってもよい。

【0019】

式(I)および(III)において、Xはそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基、または-Z-R⁴基から選択される。

【0020】

Xで表される官能基は、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、基、エポキシ基、アミノ基、またはシリル基から選択される。有用な官能基の例としては、クロロ、フルオロ、プロモ、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、およびオキシブチルビニルエーテルが挙げられる。他の有用な官能基は、式(I)または(III)へのシロキサン前駆体由来のSiHとのメチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、ビニルアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルアクリレート、ビニルステアレ

ート、ビニルデカノエート、ビニルメタクリレート、ビニルシクロヘキシルエポキシド、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキシルエポキシドトリメトキシシラン、トリメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルピリジン、フェニルビニルエーテル、フェニルビニルケトン、およびアリルアルデヒド由来のアルケニル基のヒドロシリル化により誘導される。ここで、シロキサン前駆体という用語は、冒頭式(Ⅰ)または(ⅠⅠⅠ)物質を作製するのに使用されるシロキサン前駆体、および続いてさらに反応され得る任意の冒頭式(Ⅰ)物質を包含する。

【0021】

Xが官能基である場合、Xはそれぞれ独立して、クロロ、メトキシ、イソプロポキシ、ならびに式(Ⅰ)または(ⅠⅠⅠ)へのシロキサン前駆体由来のSiHとのヒドロキシブチルビニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエポキシド、およびアリルグリシジルエーテル由来のアルケニル基のヒドロシリル化により誘導される基から選択されるのが好ましく、ここで、シロキサン前駆体という用語は、冒頭式(Ⅰ)または(ⅠⅠⅠ)物質を作製するのに使用されるシロキサン前駆体、および続いてさらに反応され得る任意の冒頭式(Ⅰ)物質を包含する。

【0022】

式(Ⅰ)および(ⅠⅠⅠ)のXはそれぞれ、Z-R⁴基も含み得る。XはZ-R⁴基であることが好ましい。Xは-Z-R⁴基、およびアリルグリシジルエーテル(すなわち、ブピルグリシジルエーテル)またはビニルシクロヘキシルエポキシドのヒドロシリル化により誘導される官能基の両方を含むことがより好ましい。

【0023】

Zはそれぞれ独立して、酸素、および2個~20個の炭素原子を含む二価の炭化水素基から選択される。Zで表される2個~20個の炭素原子を含む二価の炭化水素基の例としては、メチレン、エチレン、メチルメチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、およびオクタデシレンのようなアルキレン基、ビニレン、アリレン、ブテニレン、およびヘキセニレンのようなアルケニレン基、フェニレンおよびキシリレンのようなアリーレン基、ベンジレンのようなアラルキレン基、ならびにトリレンのようなアルカリーレン基が挙げられる。好ましくは、Zは、2個~18個の炭素原子を含む二価の炭化水素基である。Zはアルキレン基であることがより好ましく、2個~8個の炭素原子を含むアルキレン基が最も好ましい。

【0024】

R⁴基はそれぞれ、-BR_uY_{2-u}または下記式(ⅠⅠ)(Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})_c(Y_{2-o}R_oSiO_{2/2})_d(Y_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f(CR_qY_{1-q})_g(CR_rY_{2-r})_h(O(CR_sY_{2-s}))_i(CR_tY_{3-t})_j(式中、R、Y、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、uは上述の通りであるが、但し、式(ⅠⅠ)において、Y基の1つは、R⁴基を式(Ⅰ)のシクロシロキサンへ結合させるZ基で置換される)で表される基から選択される。

【0025】

式(Ⅰ)において、aは、1~18の整数であり、bは、1~19の整数であり、好ましくは2~9であり、a+bは、3~20の整数である。

【0026】

式(ⅠⅠ)において、c+d+e+f+g+h+i+jの合計は少なくとも2、好ましくは2~5300、より好ましくは2~1000である。好ましくは、下付きcは、0~50の整数であり、2~15がより好ましく、2~10が最も好ましい。好ましくは、下付きdは、0~5000の整数であり、0~1000がより好ましく、1~50が最も好ましい。好ましくは、下付きeは、0~48の整数であり、0~13がより好ましく、0~8が最も好ましい。好ましくは、下付きfは、0~24の整数であり、0~6がより好ましく、0~4が最も好ましい。好ましくは、下付きgは、0~50の整数であり、0~20がより好ましく、0~10が最も好ましい。好ましくは、下付きhは、0~50の整

10

20

30

40

50

数であり、0 ~ 20 がより好ましく、0 ~ 10 が最も好ましい。好ましくは、下付き i は、0 ~ 50 の整数であり、0 ~ 20 がより好ましく、0 ~ 10 が最も好ましい。好ましくは、下付き j は、0 ~ 50 の整数であり、0 ~ 15 がより好ましく、0 ~ 10 が最も好ましい。

【0027】

式 (I I) において、n は、0 ~ 3、好ましくは 2 ~ 3 の整数であり、o は、0 ~ 2、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、p は、0 ~ 1 の整数、好ましくは 1 であり、q は、0 ~ 1 の整数、好ましくは 1 であり、r は、0 ~ 2、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、s は、0 ~ 2、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、t は、0 ~ 3、好ましくは 2 ~ 3 の整数である。上述にもかかわらず、式 (I I) で表される R^4 基は Z 基を介して式 (I) で表されるシクロシロキサンに結合されるため、式 (I I) で表される R^4 基中の存在する Y 基の 1 つは Z 基で置換される。

10

【0028】

式 (I I) で表される基のほかに、 R^4 基はそれぞれ独立して、 $-BR_uY_{2-u}$ (式中、B はホウ素を指し、u は、0 ~ 2、好ましくは 1 ~ 2 の整数である) から選択される。これらの R^4 基の例は、例えば、トリビニルボランのようなボランから誘導される。

【0029】

R^4 の Y はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基、または -Z-G 基から選択される。官能基は、X に関して上述する通りに例示される。Z 基もまた上述に記載する通りである。

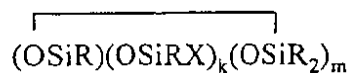
20

【0030】

G はそれぞれ、下記式 (I I I) :

【0031】

【化 5】



【0032】

(式中、R および X は、上述の通りであり、k は、0 ~ 18 の整数であり、m は、0 ~ 18 の整数であり、k + m は、2 ~ 20 の整数である) で表されるシクロシロキサンである。

30

【0033】

式 (I I I) では、k はそれぞれ、0 ~ 18、好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

【0034】

式 (I I I) では、m はそれぞれ、0 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10、最も好ましくは 2 ~ 4 の整数である。

【0035】

k + m の合計は、2 ~ 20、好ましくは 2 ~ 6、最も好ましくは 2 ~ 5 の整数である。

【0036】

式 (I I) の Y 基は、好ましくは -Z-G 基である。本発明のオルガノハイドロジェンシリコン化合物において -Z-G 基である必要はないが、平均してオルガノヒドロジェンシリコン化合物は、少なくとも 1 個の -Z-G 基を含有することが好ましく、少なくとも 2 個の -Z-G 基を含有することがより好ましい。

40

【0037】

式 (I I) で表される R^4 基は、線状、環状、分岐状または樹脂様であり得る。式 (I I) で表される R^4 基は、シロキサン物質であってもよく、ここでポリマー鎖ユニットは、シロキサンユニットのみを含有するか、またはポリマー鎖ユニットは、シロキサンユニットと炭化水素ユニット、またはオキシ炭化水素ユニット (ここで、オキシ炭化水素は、少なくとも 1 個の酸素原子も含む炭化水素を指す) との混合物であり得る。 R^4 基は、シ

50

ロキサン物質であることが好ましく、 R^4 は、線状シロキサン物質であることがより好ましい。

【0038】

本発明で有用な式(II)で表される好ましい R^4 基の例としては、 $-R_2SiO(R_2SiO)_dSiR_2-Z-G$ 、 $-R_2SiOSiR_3$ 、 $-R_2SiOSiR_2-Y$ 、 $-RSi(OSiR_3)_2$ (ここで、 d は、1~50の整数であり、 Z 、 G および R は上述の通りである)が挙げられる。より好ましい R^4 基は、 R がメチルである場合上述の通りであり、 d は平均8である。

【0039】

本発明のオルガノハイドロジェンシリコン化合物に関して、(a)式(I)の少なくとも1つの X 基は、 $-Z-R^4$ 基であり、(b) Z が二価の炭化水素基であり、 $a=1$ 、 $c=2$ 、 $e+f+g+h+i+j=0$ 、かつ $d>0$ である場合、少なくとも1つの d 単位(すなわち、 $Y_{2-o}R_oSiO_{2/2}$)は $-Z-G$ 基を含有するか、または c 単位(すなわち、 $Y_{3-n}R_nSiO_{1/2}$)は $-Z-G$ 基を有さないか、もしくは少なくとも2つの $-Z-G$ 基を有し、(c) Z が二価の炭化水素基であり、 $a=1$ 、 $c=2$ 、かつ $d+e+f+g+h+i+j=0$ である場合、 c 単位(すなわち、 $Y_{3-n}R_nSiO_{1/2}$)は $-Z-G$ 基を有さないか、または少なくとも2つの $-Z-G$ 基を有し、(d) $g+h+i+j>0$ である場合、 $c+d+e+f>0$ であることが好ましい。

【0040】

本発明のオルガノハイドロジェンシリコン化合物は、 $5\sim 50$ 、 $000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有し、 $10\sim 10$ 、 $000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $25\sim 2$ 、 $000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が最も好ましい。

【0041】

本発明のオルガノハイドロジェンシリコン化合物は、1分子当たり少なくとも1個のケイ素結合水素原子を含有する。好ましくは、オルガノハイドロジェンシリコン化合物は、1分子当たり少なくとも2個のケイ素結合水素原子を含有する。オルガノハイドロジェンシリコン化合物が1分子当たり少なくとも3個のケイ素結合水素原子を含有することが最も好ましい。

【0042】

本発明の範囲に包含されるオルガノハイドロジェンシリコン化合物のタイプの例は、下記の通りである(式中、 Me はメチルであり、 d (これは d_1+d_2 に等しい)は上述の通りであり、 x は、 $1\sim 100$ 、好ましくは $1\sim 20$ の範囲であり得る)。

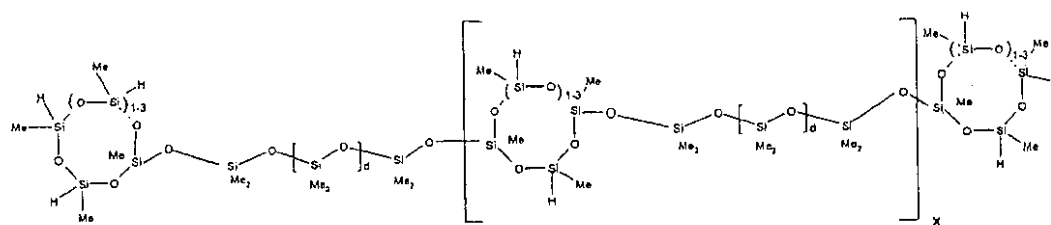
【0043】

10

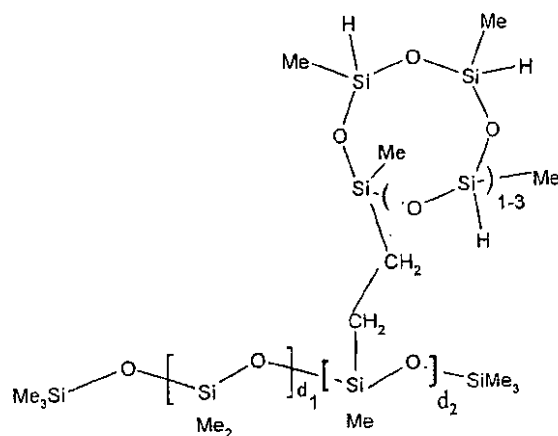
20

30

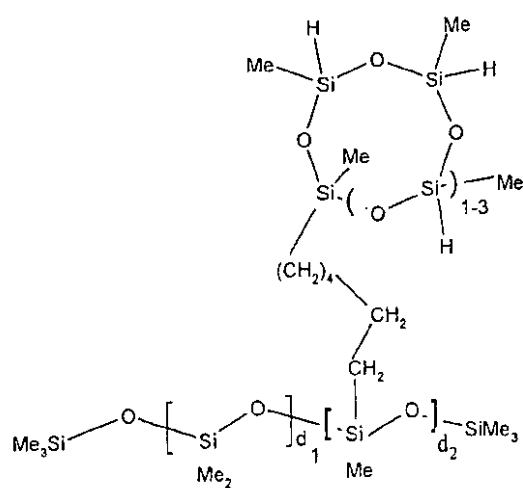
【化 6】



10



20

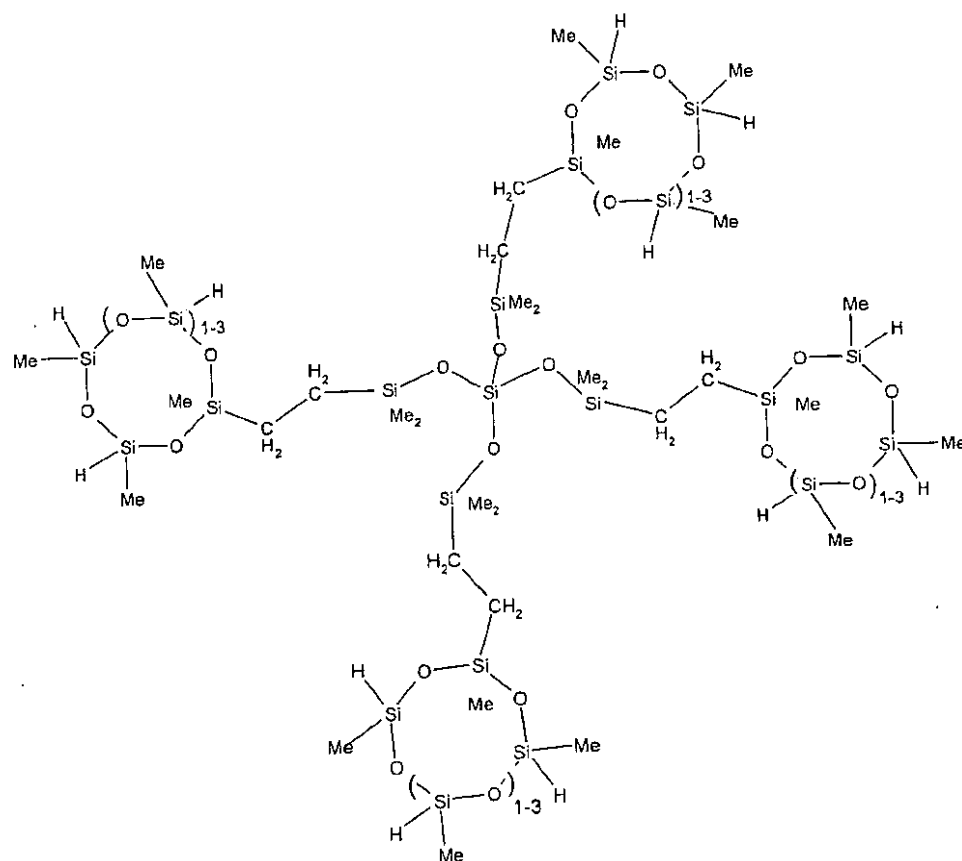


30

【 0 0 4 4 】

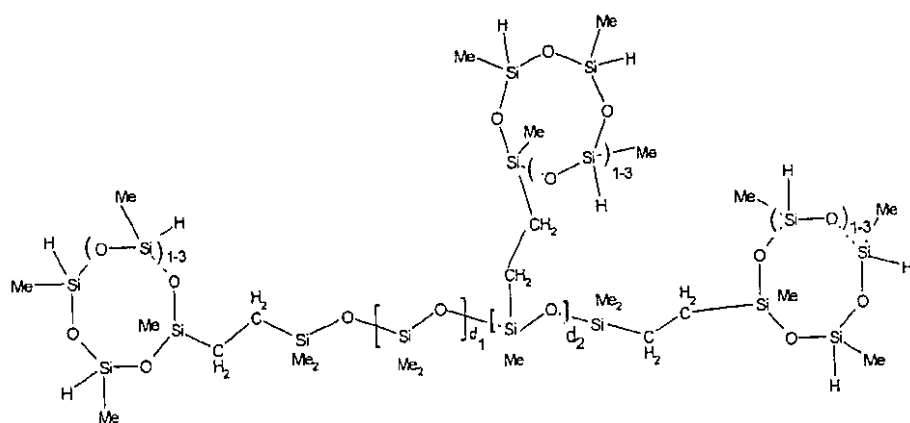
40

【化 7】



10

20

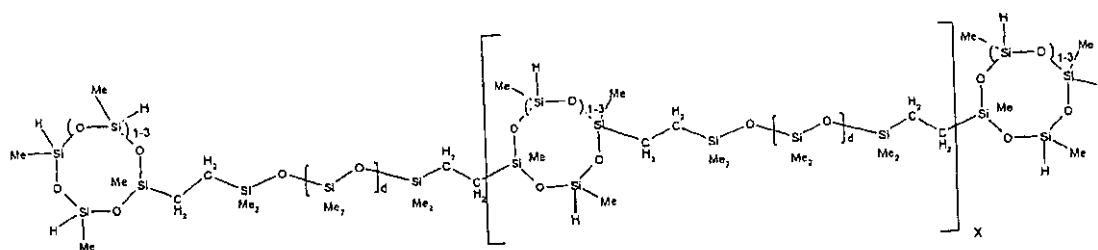


30

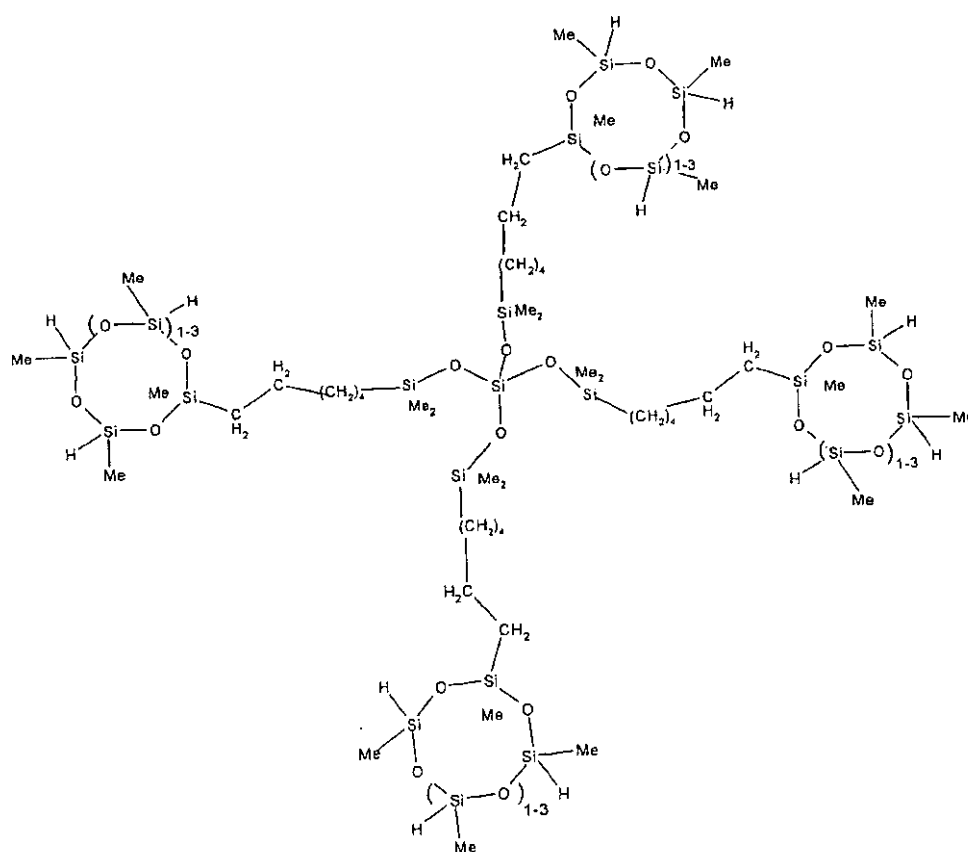
【 0 0 4 5 】

40

【化 8】



10

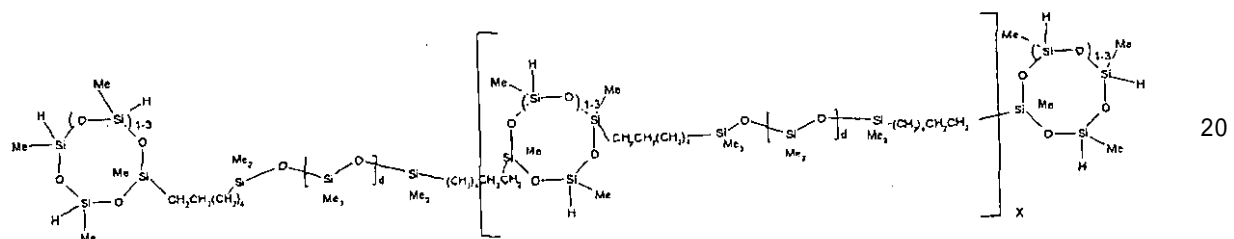
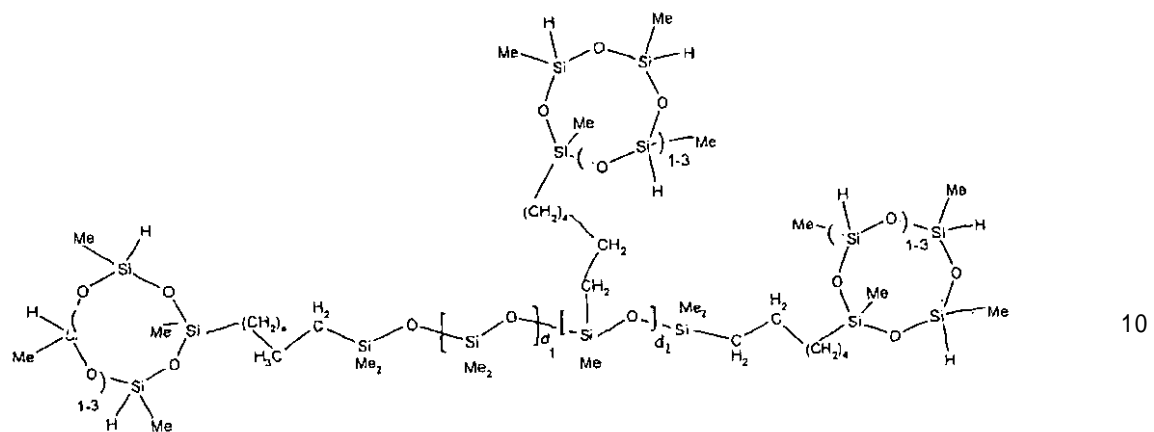


20

30

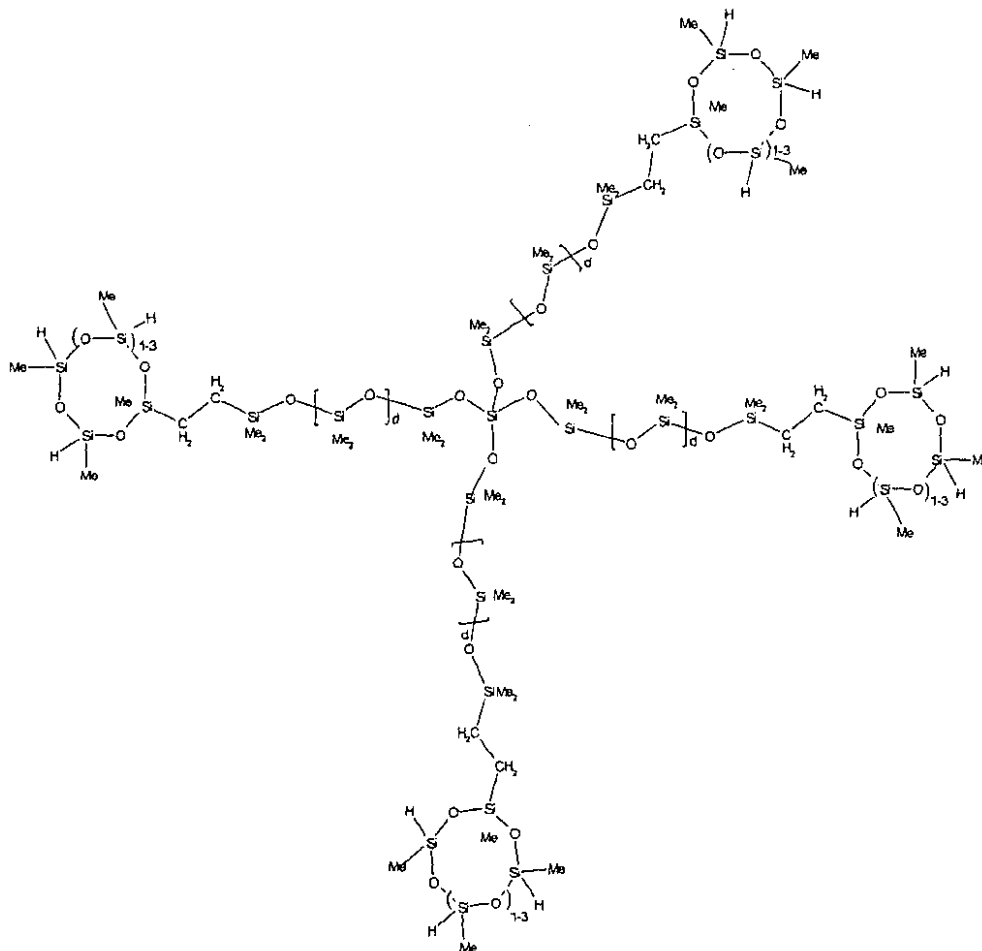
【 0 0 4 6 】

【化 9】



【 0 0 4 7 】

【化 10】



10

20

【0048】

他の例としては、SiH結合の幾らかが炭化水素、オキシ炭化水素または官能基で置換された上述の化合物が挙げられる。これらのSiH結合が上述の基で置換される場合、SiH結合の5～70%、より好ましくは5～50%、最も好ましくは10～30%がかかる他の基で置換されるのが好ましい。

30

【0049】

上述の炭化水素、オキシ炭化水素および官能基の例としては、基Aに関して本明細書中に後述する基のタイプが挙げられる。好ましい基としては、アリルグリシジルエーテル（すなわち、プロピルグリシジルエーテル）またはビニルシクロヘキシルエポキシドのヒドロシリル化により誘導される官能基、アルキル基（例えば、1-ヘキシル、1-オクチルおよびエチルシクロヘキサン）およびアルケニル基（例えば、5-ヘキセニル）が挙げられる。SiH結合は、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化により誘導される官能基で置換されるのが最も好ましい。

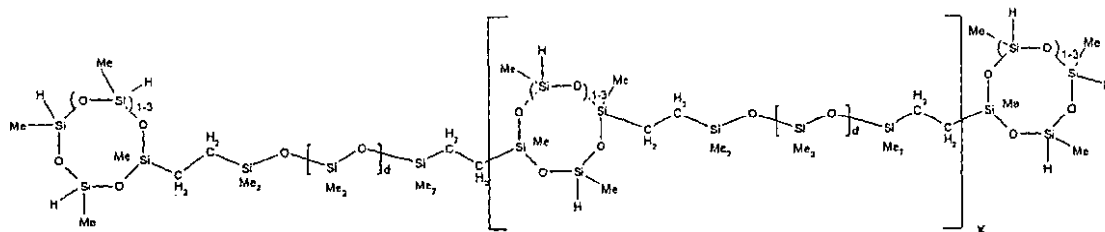
40

【0050】

式(I)で表される最も好ましいオルガノハイドロジェンシリコン化合物としては、以下に記載する化合物（ここで、Meはメチルであり、dは平均8であり、xは、1～15の整数である）、および以下に記載する化合物（ここで、SiH結合の10～30%が、アリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化により誘導される官能基で置換される）が挙げられる。

【0051】

【化 1 1】



【 0 0 5 2 】

式 I で表される化合物は、例えば、メチルヒドロジェンシロキサンと、脂肪族不飽和、ヒドロキシ官能基またはその両方の混合物を含有する反応物との、白金を触媒とするカップリングにより直接的な様式で作製することができる。所望の生成物は、反応物の関数だけでなく、反応化学量論比の関数である。反応は、反応物、続いて触媒を予め混合することにより、あるいは制御試薬として反応物の 1 つを使用することにより実施することができる。初期のオルガノヒドロジェンシリコン化合物がいったん調製されれば、続くヒドロシリル化または縮合もまた行われて、残りの Si-H 結合の幾つかが他のタイプの基に置換または変換され得る。所望のオルガノヒドロジェンシリコン化合物が作製された後、阻害剤を用いて触媒を不活性化させることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

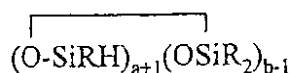
概して、本発明のオルガノヒドロジェンシリコン化合物を調製するのに有用な Si-H 対脂肪族不飽和、または Si-H 対ヒドロキシ官能基の比は、少なくとも 2.5 : 1 である。2.0 : 1 ~ 2.5 : 1 の Si-H 対脂肪族不飽和、または Si-H 対ヒドロキシ官能基の比が使用されるのが好ましく、4 : 1 ~ 3 : 1 の比が最も好ましい。上述に関わらず、上記比を用いて調製される式 (I) で表されるオルガノヒドロジェンシリコン化合物が続いてヒドロシリル化または縮合されて、例えば残りの Si-H 基を変換または置換して、式 (I) で表される他のオルガノヒドロジェンシリコン化合物を形成する場合、これらの続く反応で使用される Si-H 対脂肪族不飽和、または Si-H 対ヒドロキシ官能基の比は、上記推奨に従う必要はなく、かかる最終オルガノヒドロジェンシリコン化合物に関して望まれる Si-H の量にのみ制限される。

【 0 0 5 4 】

1 つの好ましい実施形態では、少なくとも 1 個のケイ素結合水素を有するオルガノヒドロジェンシリコン化合物は、(1) (A) 1 分子当たり少なくとも 2 個の Si-H 結合を含み、かつ下記式：

【 0 0 5 5 】

【化 1 2】



【 0 0 5 6 】

を有する少なくとも 1 個のオルガノヒドロジェンシクロシロキサンを、成分 (A) 中の Si-H 結合対成分 (B) の脂肪族不飽和またはヒドロキシ基の比が少なくとも 2.5 : 1 となるように、(B) $\text{BR}_u\text{A}_{3-u}$ で表される 1 分子当たり少なくとも 1 個の脂肪族不飽和もしくは少なくとも 1 個のヒドロキシ基、または式 $(\text{A}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2})_c(\text{A}_{2-o}\text{R}_o\text{SiO}_{2/2})_d(\text{A}_{1-p}\text{R}_p\text{SiO}_{3/2})_e(\text{SiO}_{4/2})_f(\text{CR}_q\text{A}_{1-q})_g(\text{CR}_r\text{A}_{2-r})_h(\text{O}(\text{CR}_s\text{A}_{2-s}))_i(\text{CR}_t\text{A}_{3-t})_j$ で表される基を含む少なくとも 1 個の化合物を混合すること、(2) (C) 触媒の存在下で成分 (A) と成分 (B) との間の反応を達成することであって、それにより上記式 (I) で表される 1 分子当たり少なくとも 1 個の Si-H 結合を有するオルガノヒドロジェンシリコン化合物を含む反応混合物を形成する、反応を達成すること、(3) 任意に、上記反応混合物に阻害剤を添加すること、および (4) 任意に、オルガノヒドロジェンシリコンを単離すること (式中、B はホウ素であり、X、

10

20

30

40

50

R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、tおよびuは上述の通りであり、Aはそれぞれ独立して、ヒドロキシ基、少なくとも1個の脂肪族不飽和を有する2個～約20個の炭素原子を含む一価の炭化水素基、少なくとも1個の脂肪族不飽和を有する2個～約20個の炭素原子を含む一価のオキシ炭化水素基、またはハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基もしくはシリル基から選択される官能基から選択され、但し、少なくとも1個のA基は、脂肪族不飽和またはヒドロキシ基を有する)により調製される。

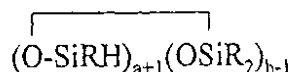
【0057】

別の好ましい実施形態では、少なくとも1個のケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物は、(1') (A) 1分子当たり少なくとも2個のSiH結合を含み、かつ下記式：

10

【0058】

【化13】



【0059】

を有する少なくとも1個のオルガノハイドロジェンシクロシロキサンを、(C)触媒と混合することであって、それによりSiHプレミックスを形成する、混合すること、(2')成分(A)中のSiH結合対成分(B)の脂肪族不飽和またはヒドロキシ基の比が少なくとも2.5であるように、上記SiHプレミックスに(B) BR_uA_{3-u} で表される1分子当たり少なくとも1個の脂肪族不飽和もしくは少なくとも1個のヒドロキシ基、または $(A_{3-n}R_nSiO_{1/2})_c(A_{2-o}R_oSiO_{2/2})_d(A_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f(CR_qA_{1-q})_g(CR_rA_{2-r})_h(O(CR_sA_{2-s}))_i(CR_tA_{3-t})_j$ で表される基を含む少なくとも1個の化合物を添加することにより反応を達成することであって、それにより上記式(I)で表される、1分子当たり少なくとも1個のSiH結合を有するオルガノハイドロジェンシリコンを含む反応混合物を形成する、反応を達成すること、(3')任意に、上記反応混合物に阻害剤を添加すること、および(4')任意に、オルガノハイドロジェンシリコンを単離すること(式中、Bはホウ素であり、A、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、tおよびuは、上述の通りである)により調製される。

20

30

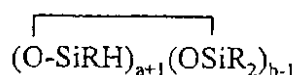
【0060】

別の好ましい実施形態では、少なくとも1個のケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物は、(1'') (B) BR_uA_{3-u} で表される1分子当たり少なくとも1個の脂肪族不飽和もしくは少なくとも1個のヒドロキシ基、または $(A_{3-n}R_nSiO_{1/2})_c(A_{2-o}R_oSiO_{2/2})_d(A_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f(CR_qA_{1-q})_g(CR_rA_{2-r})_h(O(CR_sA_{2-s}))_i(CR_tA_{3-t})_j$ で表される基を含む少なくとも1個の化合物を、(C)触媒と混合することであって、それによりそれぞれ脂肪族不飽和プレミックスまたはヒドロキシプレミックスを形成する、混合すること、(2'')成分(A)中のSiH結合対成分(B)の脂肪族不飽和またはヒドロキシ基の比が少なくとも2.5であるように、上記脂肪族不飽和プレミックスまたはヒドロキシプレミックスに、(A) 1分子当たり少なくとも2個のSiH結合を含み、かつ下記式：

40

【0061】

【化14】



【0062】

を有する少なくとも1個のオルガノハイドロジェンシクロシロキサンを添加することにより反応を達成することであって、それにより上記式(I)で表される、1分子当たり少な

50

くとも1個のSiH結合を有するオルガノハイドロジェンシリコンを含む反応混合物を形成する、反応を達成すること、(3')任意に、上記反応混合物に阻害剤を添加すること、および(4')任意に、オルガノハイドロジェンシリコンを単離すること(式中、Bはホウ素であり、A、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、tおよびuは、上述の通りである)により調製される。

【0063】

A基はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、エーテル基、アルコキシ基、アルコキシエーテル基、アシル基、エポキシ基、アミノ基またはシリル基から選択される官能基から選択され得る。Aで表されるかかる官能基の例は、Xに関して上述する通りである。

【0064】

A基はまたそれぞれ独立して、ヒドロキシ基、少なくとも1個の脂肪族不飽和を有する2個~20個の炭素原子を含む一価の炭化水素基、および少なくとも1個の脂肪族飽和を有する2個~20個の炭素原子を含む一価のオキシ炭化水素基から選択され得る。Aの脂肪族不飽和は、炭化水素鎖に対してペンダント位置で、炭化水素鎖の末端にて、あるいはその両方で見出すことができ、末端位置が好ましい。Aの一価の炭化水素基およびオキシ炭化水素基はそれぞれ、線状、分岐状または環状であってもよく、置換されていなくてもよく、あるいはハロゲン原子で置換されてもよい。脂肪族不飽和を有する2個~20個の炭素原子を含む一価の炭化水素基の例としては、ビニル、アリル、3-ブテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル、シクロヘキセニル、6-ヘプテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デセニル、10-ウンデセニルのようなアルケニル基、および4, 7-オクタジエニル、5, 8-ノナジエニル、5, 9-デカジエニル、6, 11-ドデカジエニル、4, 8-ノナジエニル、および7, 13-テトラデカジエニルのような4個~20個の炭素原子を含むジエン基が挙げられる。2個~20個の炭素原子を含む一価のオキシ炭化水素基の例としては、オキシブチルビニルエーテルのようなアルケニルオキシ基、およびプロパルギルオキシまたはヘキシニルオキシのようなアルキニルオキシ基が挙げられる。

【0065】

好ましくは、Aはそれぞれ独立して、脂肪族不飽和を有する2個~20個の炭素原子を含む一価の炭化水素基、ヒドロキシ基、またはエポキシ基から選択される。Aはアルケニル基であることがより好ましく、2個~約8個の炭素原子を含むアルケニル基がAに関して最も好ましい。

【0066】

1分子当たり少なくとも1個のSiH基を有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物を作製する上述の方法は、幾つかの好ましい方法の例であり、かかる物質を作製する様々な方法すべてを記載することを意味しない。使用する出発物質および所望のオルガノハイドロジェンシリコン化合物に応じて、形成される初期のオルガノハイドロジェンシリコン化合物を、少なくとも1個の炭化水素、オキシ炭化水素または少なくとも1個の脂肪族不飽和もしくはヒドロキシ基を有する官能化合物を利用するヒドロシリル化および/または縮合に付して、式(I)で表される1分子当たり少なくとも1個のSiH基を有する所望のオルガノハイドロジェンシリコン化合物を形成してもよい。

【0067】

上述の方法はさらに、工程(2a)、(2'a)または(2''a)少なくとも1個の炭化水素、オキシ炭化水素、または脂肪族不飽和もしくはヒドロキシ基を有する官能化合物を、それぞれ工程(2)、(2')または(2'')で形成される1分子当たり少なくとも1個のSiH結合を有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物を含む反応混合物に添加することであって、その結果1分子当たり少なくとも1個のSiH結合を有するオルガノハイドロジェンシリコン化合物を含む第2の反応混合物を形成する、添加すること(ここで、幾らかの割合のSiH基が炭化水素、オキシ炭化水素または官能基に変換された)をさらに含むのが好ましい。

【0068】

これらの続く反応に有用な炭化水素、オキシ炭化水素および少なくとも1個の脂肪族不飽和またはヒドロキシ基を有する官能化合物の例としては、それらがまた脂肪族不飽和またはヒドロキシ基のいずれかを含む限りは、Aに関して上述する基のタイプを含有する化合物が挙げられる。好ましい化合物としては、アリルグリシジルエーテルおよびビニルシクロヘキシルエポキシドのような官能化合物、1-ヘキセン、1-オクテンおよびビニルシクロヘキセンのようなアルケン、および1,5-ヘキサジエンのようなジエンが挙げられる。

【0069】

これらの続く反応が利用される場合、SiH基の5~70%、より好ましくは5~50%、最も好ましくは10~30%が、炭化水素、オキシ炭化水素もしくは官能基に置換または変換されるのが好ましい。

10

【0070】

成分(A)のオルガノハイドロジェンシロキサンは、既知の方法により調製され得るか、または市販されている。反応で使用するオルガノハイドロジェンシクロシロキサンは、比較的純粋であり、オリゴマー線状体を実質的に含まないことが好ましい。少なくとも1個の脂肪族不飽和またはヒドロキシ基を含有する成分(B)の化合物もまた、既知の方法で調製され得るか、または市販されている。

【0071】

ヒドロシリル化および/または縮合反応で通常使用される触媒が、成分(A)と成分(B)との間の反応で使用される。白金族金属含有触媒を使用することが好ましい。白金族とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金、ならびにそれらの錯体を意味する。オルガノハイドロジェンシロキサンを調製する際に有用な白金族金属含有触媒は、Willing、米国特許第3,419,593号、およびBrown等、米国特許第5,175,325号(これらはそれぞれ、かかる錯体およびそれらの調製を示すのに参照により本明細書に援用される)記載されるように調製される白金錯体である。有用な白金族金属含有触媒の他の例は、Lee等、米国特許第3,989,668号、Chang等、米国特許第5,036,117号、Ashby、米国特許第3,159,601号、Lamoreaux、米国特許第3,220,972号、Chalk等、米国特許第3,296,291号、Modic、米国特許第3,516,946号、Karstedt、米国特許第3,814,730号、およびChandra等、米国特許第3,928,629号(これらはすべて、有用な白金族金属含有触媒およびそれらの調製方法を示すのに参照により本明細書に援用される)に見出すことができる。白金含有触媒は、白金金属、担体(例えば、シリカゲルまたは粉末炭)上に堆積させた白金金属、または白金族金属の化合物もしくは錯体であり得る。好ましい白金含有触媒としては、六水和物形態または無水物形態でのクロロ白金酸、あるいはクロロ白金酸をジビニルテトラメチルシロキサンのような脂肪族不飽和オルガノシリコン化合物と反応させることを含む方法により得られる白金含有触媒、あるいは(COD)Pt(SiMeCl₂)₂(式中、CODは1,5-シクロオクタジエンであり、Meはメチルである)のような2001年12月7日に出願された米国特許出願第10/017229号に記載されるようなアルケン-白金-シリル錯体が挙げられる。これらのアルケン-白金-シリル錯体は、例えば(COD)PtCl₂・0.15モルをCOD・0.45モルおよびHMeSiCl₂・0.612モルと混合することにより調製され得る。

20

30

40

【0072】

触媒の適切な量は、使用する特定の触媒に依存する。白金触媒は、組成物中固形分(非溶媒成分)の総重量パーセントに基づいて少なくとも2ppm、好ましくは5~200百分率(ppm)の白金を供給するのに十分な量で存在すべきである。白金は、同基準で5~150重量ppmを供給するのに十分な量で存在するのが非常に好ましい。触媒は、単一種として、あるいは2つまたはそれ以上の異なる種の混合物として添加され得る。単一種として触媒を添加することが好ましい。

【0073】

成分(A)~(C)、ならびに任意の成分を、任意の適切な混合手段(例えば、スパチ

50

ュラ、ドラムローラー、機械式攪拌機、三本ロールミル、シグマブレードミキサー、ブレードミキサー、および二本ロールミル)を用いて一緒に混合することができる。

【0074】

反応温度は厳密に明記しないが、概して約20 ~ 150 の範囲の範囲にある。反応時間の長さもまた重要ではないが、概して制御試薬の添加速度によって決まる。

【0075】

任意に、反応は、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、およびヘプタンのような一般的な溶媒を用いて実施することができる。

【0076】

反応を実施する様式は重要である。脂肪族不飽和基またはヒドロキシ基を、できるだけ多くのSiHを含有する分子とランダムに反応させることが望ましいため、反応は、成分(A)および成分(B)を予め混合した後、プレミックスを触媒させることにより、成分(A)を予め触媒させ、続いて成分(B)を制御導入することにより、成分(B)を予め触媒させ、続いてこのプレミックスに成分(A)を添加することにより、あるいはこれらの3つの極度の間により実施され得る。

【0077】

少なくとも1個のSiH結合を有するオルガノヒドロジェンシリコン化合物を調製した後、さらなる好ましい工程は、阻害剤を用いて触媒を不活性化させることである。本明細書中で使用する場合、「阻害剤」という用語は、室温では触媒の活性を遅延させるが、高温では触媒の特性を妨害しない物質を意味する。下流の硬化性に影響を与えない阻害剤を使用するのが好ましい。これらの阻害剤は、当該技術分野で既知であり、マレエート、フマレート、アセチレンアルコール、エン-イン、およびシリル化アセチレンアルコールが挙げられる。適切な阻害剤の例としては、エチレンまたは芳香族不飽和アミド、アセチレン化合物、シリル化アセチレン化合物、エチレン不飽和イソシアネート、オレフィンシロキサン、不飽和炭化水素モノエステルおよびジエステル、共役エン-イン、ヒドロペルオキシド、ニトリル、およびジアジリジンが挙げられる。

【0078】

好ましい阻害剤としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、2-エチニル-イソプロパノール、2-エチニル-ブタン-2-オール、および3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールで例示されるアセチレンアルコール、トリメチル(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オキシ)シラン、ジメチル-ビス-(3-メチル-1-ブチン-オキシ)シラン、メチルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、および((1,1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ)トリメチルシランで例示されるシリル化アセチレンアルコール、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジアリルおよびマレイン酸ビス-2-メトキシ-1-メチルエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノイソオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノアリル、およびマレイン酸2-メトキシ-1-メチルエチルで例示される不飽和炭化水素モノエステルおよびジエステル、2-イソブチル-1-ブテン-3-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3-メチル-3-ヘキセン-1-イン、1-エチニルシクロヘキセン、3-エチル-3-ブテン-1-イン、および3-フェニル-3-ブテン-1-インで例示される共役エン-イン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサンのようなビニルシクロシロキサン、ならびに上述の共役エン-インおよび上述のビニルシクロシロキサンの混合物が挙げられる。

【0079】

最も好ましい阻害剤は、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ビス-2-メトキシ-1-メチルエチル、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、および3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールである。

【0080】

10

20

30

40

50

不活性化に使用される阻害剤の最適レベルは、各阻害剤に関して様々である。概して、組成物中固形分（すべての非溶媒成分）の総重量パーセントに基づいて0.2～1重量%のレベルが望ましい。

【0081】

白金触媒がいったん不活性化されると、日常的な揮発分取出し手順を用いて、未反応のポリオルガノハイドロジェン環状シロキサンおよび使用され得た任意の溶媒を除去することが可能である。

【0082】

式(I)で表される少なくとも1個のケイ素結合水素を含むオルガノハイドロジェンシリコン化合物は、カップリング反応、特にヒドロシリル化反応を含む各種用途で有用である。これらのオルガノハイドロジェンシリコン化合物の幾つかの使用として、紙またはフィルムの剥離コーティング、織物コーティングまたは保護電子コーティングのようなコーティングの調製における架橋剤としての使用、液体シリコンゴム(LSR)配合物の硬化用の架橋剤としての使用、および機能性シリコン添加剤および液体の調製用のSiH中間体としての使用が挙げられる。

【0083】

以下の実施例は、さらなる教示のために開示するが、併記の特許請求の範囲で厳密に描かれる本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0084】

(試験方法)

ガスクロマトグラフィ(GC)-GCデータは、FIDおよびJ & W Scientific製の膜厚0.25ミクロンの30m×内径0.25mmのカラムを装備したHP5890Aで収集した。

【0085】

ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)-GPCデータは、Waters 515ポンプ、Water 717オートサンプラーおよびWaters 2410示差屈折率計を用いて収集した。分離は、Plgel 5umガードカラムに先立って2つの(300mm×7.5mm) Polymer Laboratories製のPlgel 5um Mixed-Cカラムを用いて行った。HPLCグレードのトルエン溶出液を1.0mL/分で使用し、カラムおよび検出器は45℃に加熱した。注入容量50μLを使用し、試料は0.45umのPTFEシリンジフィルターを通して予め濾過した。分子量平均は、1300～850,000の分子量範囲を網羅するポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いて創出される較正曲線(4次)に対して決定された。

【0086】

ケイ素29核磁気分光計(²⁹Si NMR) ²⁹Si NMRデータは、クロロホルムD溶媒を用いてVarian Mercury 300で収集した。実験は、5mmの切換え可能なPFGプローブを用いたゲート制御デカップリング化パルス配列を伴って60秒の緩和遅延で行った。あるいは、試料は、緩和試薬として0.03M Cr(acac)₃および定量条件を確実にするためのゲート制御デカップリングを用いたNalorac 16mmケイ素非含有Pulsetune(商標)プローブを使用して実施した。使用した90度パルス幅および400はともに、12秒の緩和遅延を使用した。

【0087】

SiH測定 - 物質は、ほぼ0.01グラムに対して125mLのErlenmeyerフラスコ中で(推定SiH含有量に従って)測定し、試料重量を記録した。これに、調製した酢酸水銀(II)溶液(酢酸水銀(II)粉末4%、メタノール/クロロホルム(1:1混合物)96%)20mLを添加し、続いてフラスコに蓋をして、ぐるぐる振って混合した。ブランク試料(SiH含有物質を添加しない)もまた比較用に調製した。試料を30分間静置させた後、調製した塩化カルシウム溶液(塩化カルシウム25%、メタノール75%)20mLで試料をクエンチした。続いて、小ピペットから調製したフェノール

10

20

30

40

50

フタレイン溶液（エタノール中１％フェノールフタレイン）を１０滴添加した。次に、０．１Ｎメタノール性水酸化カリウムで試料を滴定し、測定をした。

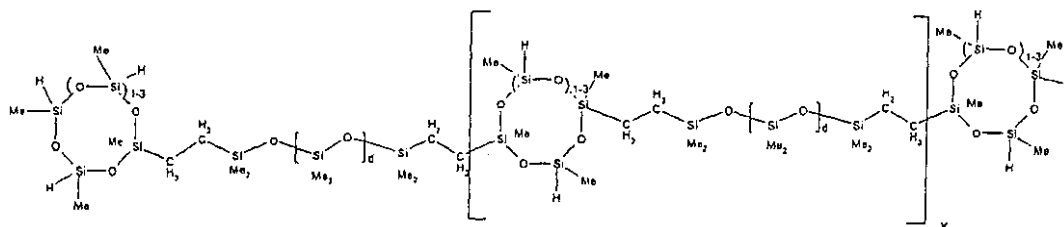
【００８８】

（実施例１）

反応容器に、約４．４の平均Ｄｐを有するポリ（メチルヒドロジェン）環状シロキサン（ＭｅＨ環状物質）２９４７ｇ（ＳｉＨ４９．１モル）、および約８の平均Ｄｐを有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー５０５３ｇ（ビニル１４．４モル）を添加して、ＳｉＨ／ＳｉＶｉ比３．４：１を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金（Ｐｔ）触媒を添加して、Ｐｔ含有量約１２ｐｐｍを付与した。発熱反応が開始され、１０分間かけて、容器含有物の温度は２５～１３７に上昇した。２時間冷却した後、マレイン酸ビス（２－メトキシ－１－メチルエチル）（８０ｇ、１重量％）を添加して、さらなる活性からＰｔを安定化させた。得られたポリマーは抜き取りせず、約４％の残存未反応ＭｅＨ環状物質含有量を有することがＧＣで示された。単離生成物は、粘度７８ｍＰａ・ｓ、滴定により決定される場合のＳｉＨレベル０．４２重量％（ＨとしてＳｉＨ）、ならびにポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）標準物質に対してＧＰＣで測定される場合の分子量Ｍｎ＝２８１０およびＭｗ＝８１１５を有していた。生成物の²⁹Ｓｉ ＮＭＲ分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー（式中、Ｍｅはメチルであり、ｘは、Ｍｗに関して平均６．５であり、Ｍｎに関して平均１．５であり、ｄは平均約８である）と一致することが示された。

【００８９】

【化１５】



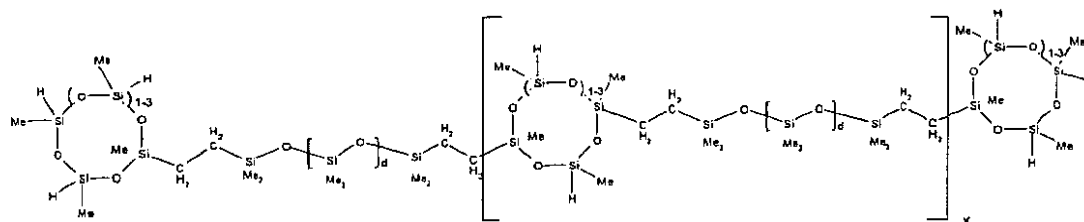
【００９０】

（実施例２）

反応容器に、約４．４の平均Ｄｐを有するポリ（メチルヒドロジェン）環状シロキサン（ＭｅＨ環状物質）５２１１ｇ（ＳｉＨ８６．７モル）、および約８の平均Ｄｐを有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー３３４０ｇ（ビニル９．６モル）を添加して、ＳｉＨ／ＳｉＶｉ比９：１を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金（Ｐｔ）触媒を添加して、Ｐｔ含有量約１２ｐｐｍを付与した。発熱反応が開始され、１０分間かけて、容器含有物の温度は２３～１００に上昇した。３０分間冷却した後、マレイン酸ビス（２－メトキシ－１－メチルエチル）（６０ｇ、０．７重量％）を添加して、さらなる活性からＰｔを安定化させた。得られた生成物はロータリーエバポレータで１ｍｍＨｇおよび５０にて抜き取りして、未反応のポリ（メチルヒドロジェン）環状シロキサンを除去した。単離生成物は、粘度２３ｍＰａ・ｓ、滴定により決定される場合のＳｉＨレベル０．５８重量％（ＨとしてＳｉＨ）、ならびにＰＤＭＳ標準物質に対してＧＰＣで測定される場合の分子量Ｍｎ＝１３９６およびＭｗ＝２７５３を有していた。架橋剤生成物の²⁹Ｓｉ ＮＭＲ分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造はメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー（式中、Ｍｅはメチルであり、ｘは、Ｍｗに関して平均１．５であり、Ｍｎに関して平均０であり、ｄは平均約８である）と一致することが示された。

【００９１】

【化 16】



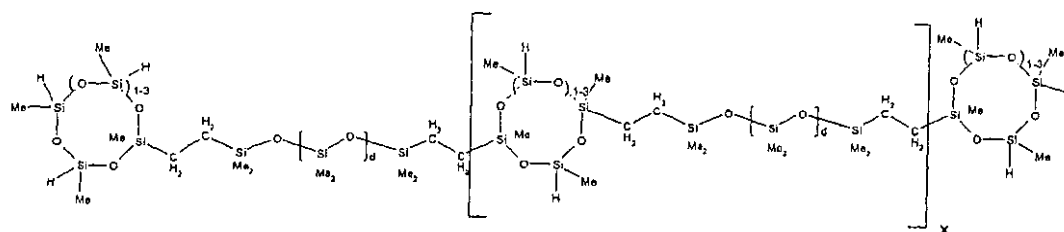
【0092】

(実施例3)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)シクロシロキサン11.1g、および約25の平均Dpを有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー50gを添加して、SiH/SiVi比3.5:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈したPt触媒を添加して、Pt含有量約10ppmを付与した。典型的かつ予測される発熱反応が観察された。得られたポリマーは抜き取りせず、Ptを不活性化させずに、性能評価用に直ちに使用した。滴定により、SiHレベル0.20重量%(HとしてSiH)を有することが示された。生成物の²⁹Si NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シラエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー(式中、Meはメチルであり、xは、Mwに関して平均6.5であり、Mnに関して平均1.5であり、dは平均約8である)と一致することが示された。

【0093】

【化 17】



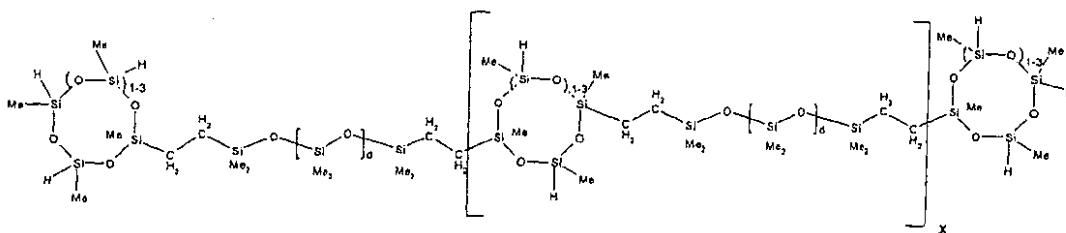
【0094】

(実施例4)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)シクロシロキサン312g(SiH5.2mol)、および約60の平均Dpを有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー3000g(Vi1.5mol)を添加して、SiH/SiVi比3.5:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈したPt触媒を添加して、Pt含有量約10ppmを付与した。典型的かつ予測される発熱反応が観察された。3時間冷却した後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.3重量%、9.9g)を添加して、Ptを不活性化させた。得られたポリマーは抜き取りせずに単離して、SiH含有量0.09重量%(HとしてSiH)で1350cPのポリマーを得た。生成物の²⁹Si NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シラエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー(式中、Meはメチルであり、xは、Mwに関して平均6.5であり、Mnに関して平均1.5であり、dは平均約8である)と一致することが示された。

【0095】

【化 18】



【0096】

10

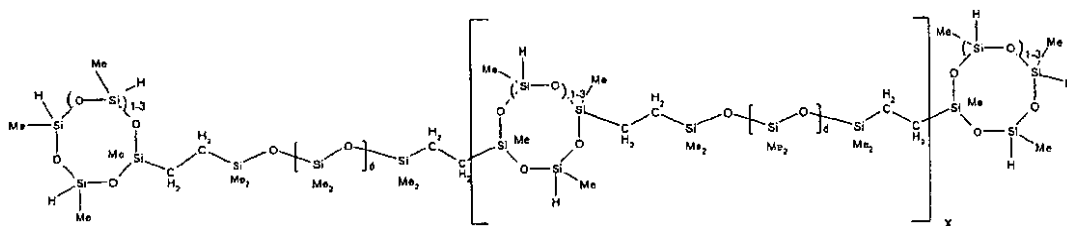
(実施例5)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)シクロシロキサン20.1g(SiH0.3mol)、および約60の平均Dpを有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー50g(Vi0.02mol)を添加して、SiH/SiVi比15:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈したPt触媒を添加して、Pt含有量約10ppmを付与した。典型的かつ予測される発熱反応が観察された。得られたポリマーはロータリーエバポレータで抜き取りして、揮発分を除去して、Ptを不活性化させずに、性能評価用に直ちに使用した。滴定により、SiHレベル0.14重量%(HとしてSiH)を有することが示された。生成物の²⁹Si NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造はメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー(式中、Meはメチルであり、xは、Mwに関して平均1.5であり、Mnに関して平均0であり、dは平均約8である)と一致することが示された。

20

【0097】

【化 19】



30

【0098】

(実施例6)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質)297.1g(SiH5.0mol)、および約25の平均Dpを有するビニルで末端ブロックされたポリマー155.3g(ビニル0.15mol)を添加して、SiH/SiVi比33:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt含有量約12ppmを付与した。発熱反応により小~中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.4g、1重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび摂氏50にて抜き取りして、未反応のMeH環状物質を除去した。単離生成物は、粘度49mPa·s、滴定により決定される場合のSiHレベル0.28重量%(HとしてSiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質に対してGPCで測定される場合の分子量Mn=2518およびMw=33550を有していた。生成物の²⁹Siおよび¹³C NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー(式中、Meはメチルであり、xは

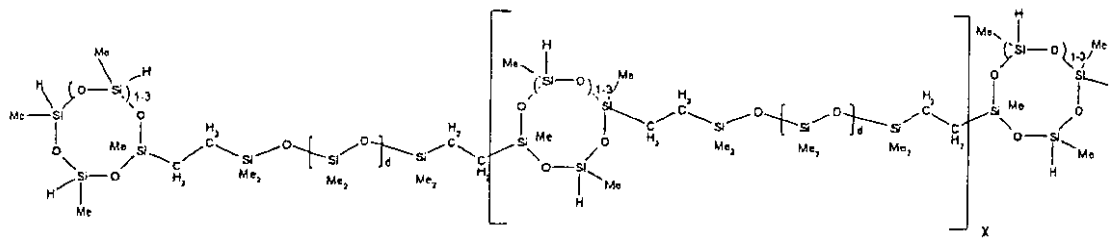
40

50

、Mwに関して10であり、Mnに関して0であり、dは平均約25である)と一致することが示された。

【0099】

【化20】



10

【0100】

(実施例7)

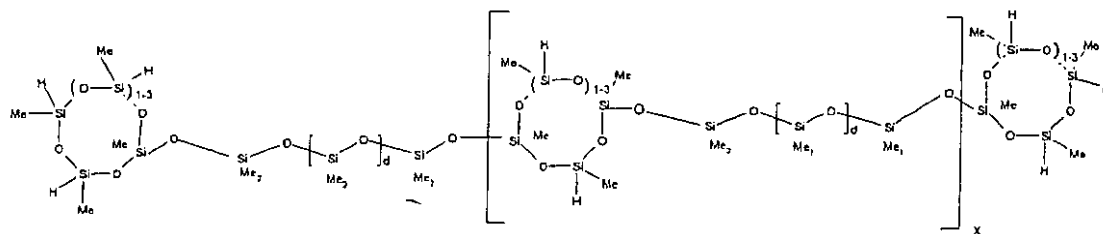
反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質)279.0g(SiH4.7モル)、およびOHで末端ブロックされたポリマー175.0g(OH0.16モル)を添加して、SiH/SiVi比30:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt含有量約12ppmを付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.4g、1重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび摂氏50にて抜き取りして、未反応のポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサンを除去した。単離生成物は、粘度422mPa・s、滴定により決定される場合のSiHレベル0.22重量%(HとしてSiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質に対してGPCで測定される場合の分子量Mn=5510およびMw=65260を有していた。生成物の²⁹Siおよび¹³C NMR分析により、OH官能基はすべて消費されて、SiO_{3/2}構造ユニット(T)をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー(式中、Meはメチルであり、xは、Mwに関して平均18であり、Mnに関して平均1.5であり、dは平均約30である)と一致することが示された。

20

30

【0101】

【化21】



【0102】

(実施例8)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質)272.6g(SiH4.5モル)、および約100の平均Dpを有するビニルジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)コポリマー175.0g(ビニル0.093モル)を添加して、SiH/SiVi比49:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt含有量約12ppmを付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.39g、1重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび摂氏50

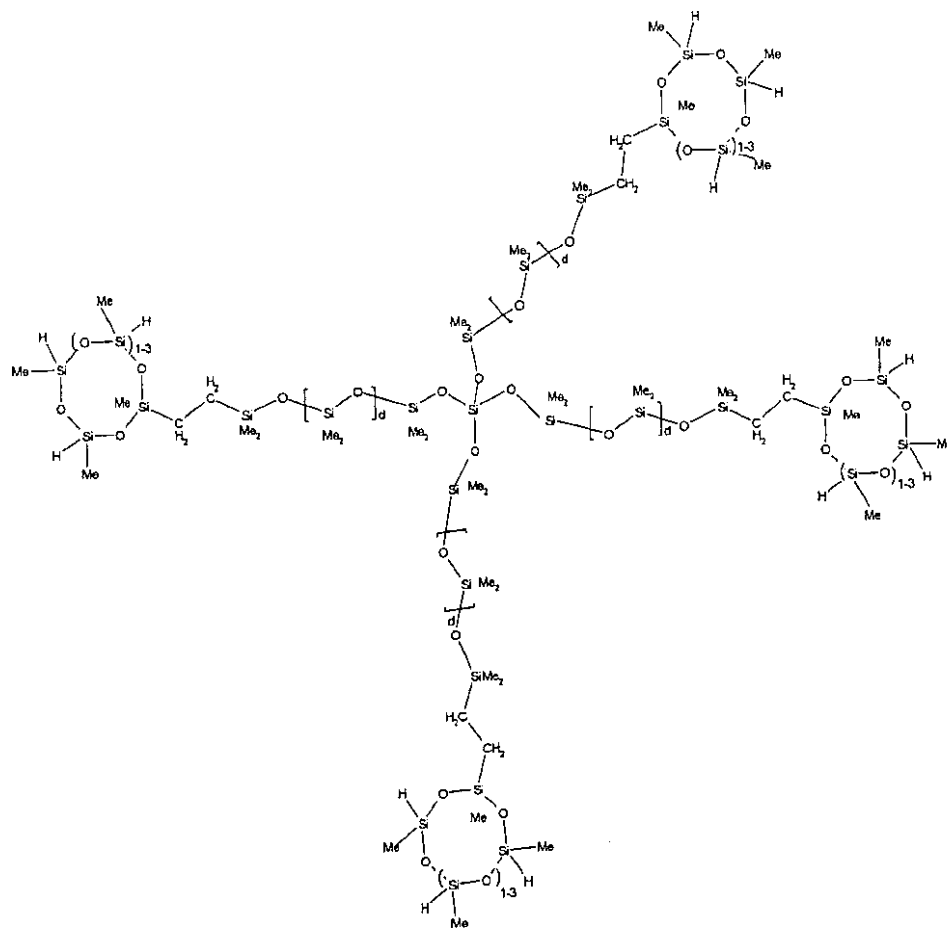
40

50

にて抜き取りして、未反応のMeH環状物質を除去した。単離生成物は、粘度263 mPa・s、滴定により決定される場合のSiHレベル0.15重量%(HとしてSiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質に対してGPCで測定される場合の分子量 $M_n = 5615$ および $M_w = 30030$ を有していた。生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた公称 M_n 分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー(式中、Meはメチルであり、dは平均約25である)と一致することが示された。当然この構造のオリゴマーは、任意またはすべてのアームから成長することができる。

【0103】

【化22】



【0104】

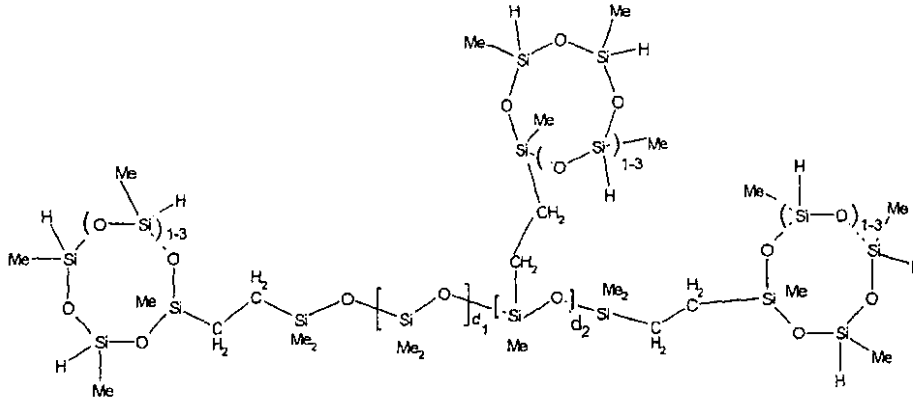
(実施例9)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質)238.2g(SiH4.0モル)、および末端ブロックかつビニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー175.0g(ビニル0.08mol)を添加して、SiH/SiVi比50:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt含有量約12ppmを付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.39g、1重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび摂氏50にて抜き取りして、未反応のMeH環状物質を除去した。単離生成物は、粘度295 mPa・s、滴定により決定される場合のSiHレベル0.15重量%(HとしてSiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質に対してGPCで測定される場合の分子量 $M_n = 6872$ および $M_w = 21960$ を有していた。

生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた公称 M_n 分子構造は以下に記載するメチルハイドロジェン環状シロキサンキャップされたペンダントかつ末端ブロックされたPDMSシロキサンポリマー（式中、 Me はメチルであり、 d_1 は約97であり、 d_2 は約1.3である）と一致することが示された。この構造のオリゴマーは、末端キャップされたアームまたはペンダントアームから成長することができる。

【0105】

【化23】



10

20

【0106】

（実施例10）

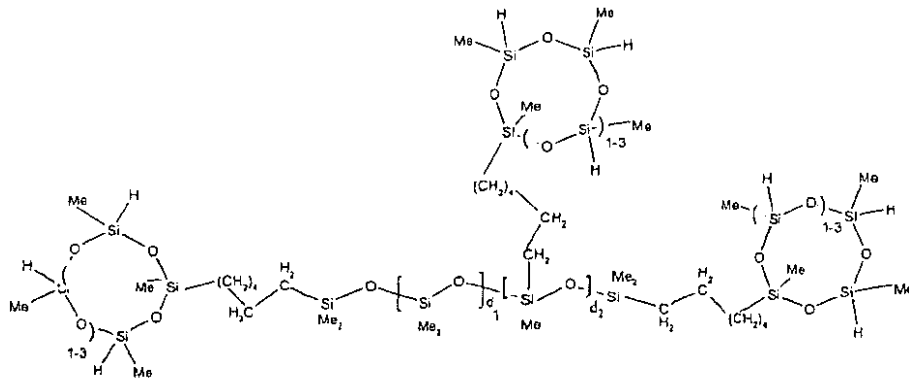
反応容器に、約4.4の平均 D_p を有するポリ（メチルハイドロジェン）環状シロキサン（ MeH 環状物質）236.1g（ SiH 3.9モル）、および末端ブロックかつヘキセニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー175.0g（ビニル0.076mol）を添加して、 SiH/SiV 比52:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金（ Pt ）触媒を添加して、 Pt 含有量約12ppmを付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス（2-メトキシ-1-メチルエチル）（0.39g、1重量%）を添加して、さらなる活性から Pt を安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび摂氏50にて抜き取りして、任意の未反応のポリ（メチルハイドロジェン）環状シロキサンを除去した。単離生成物は、粘度284mPa·s、滴定により決定される場合の SiH レベル0.17重量%（ H として SiH ）、ならびにポリジメチルシロキサン（PDMS）標準物質に対してGPCで測定される場合の分子量 $M_n = 4282$ および $M_w = 17290$ を有していた。生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた公称 M_n 分子構造は以下に記載するメチルハイドロジェン環状シロキサンキャップされた末端ブロックされたかつペンダントシロキサンポリマー（式中、 Me はメチルであり、 d_1 は約97であり、 d_2 は約1.3である）と一致することが示された。

30

【0107】

40

【化 2 4】



10

【0108】

(実施例 11)

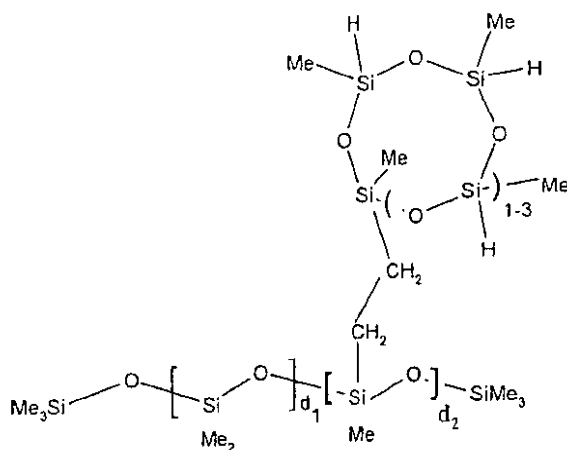
反応容器に、約 4.4 の平均 D_p を有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質) 289.7 g (SiH 4.8 モル)、およびトリメチルシロキシ末端ブロック、ビニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー 175.0 g (ビニル 0.086 mol) を添加して、SiH/SiVi 比 54:1 を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt 含有量約 12 ppm を付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.40 g、1 重量%) を添加して、さらなる活性から Pt を安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで 1 mmHg および摂氏 50 にて抜き取りして、任意の未反応のポリ(メチルヒドロジェン)環状物質を除去した。単離生成物は、粘度 1020 mPa·s、滴定により決定される場合の SiH レベル 0.19 重量%(H として SiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質に対して GPC で測定される場合の分子量 $M_n = 8902$ および $M_w = 60370$ を有していた。生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR 分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた公称 M_n 分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされたビニルペンダントシロキサンポリマー(式中、Me はメチルであり、 d_1 は約 157 であり、 d_2 は約 6 である)と一致することが示された。

20

30

【0109】

【化 2 5】



40

【0110】

(実施例 12)

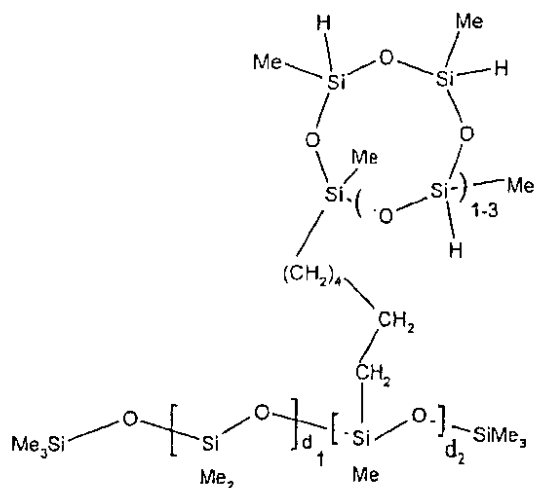
反応容器に、約 4.4 の平均 D_p を有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質) 233.9 g (SiH 3.9 モル)、およびトリメチルシロキシ末

50

端ブロック、ヘキセニルペンダントポリジメチルシロキサンコポリマー 175.0 g (ビニル 0.076 mol) を添加して、SiH/SiV 比 51:1 を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金 (Pt) 触媒を添加して、Pt 含有量約 12 ppm を付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス (2-メトキシ-1-メチルエチル) (0.39 g、1 重量%) を添加して、さらなる活性から Pt を安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで 1 mmHg および摂氏 50 にて抜き取りして、任意の未反応のポリ (メチルヒドロジェン) 環状物質を除去した。単離生成物は、粘度 585 mPa·s、滴定により決定される場合の SiH レベル 0.15 重量% (H として SiH)、ならびにポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準物質に対して GPC で測定される場合の分子量 $M_n = 7930$ および $M_w = 50100$ を有していた。生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR 分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた公称 M_n 分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされたペンダントシロキサンポリマー (式中、Me はメチルであり、 d_1 は約 143 であり、 d_2 は約 5 である) と一致することが示された。

【0111】

【化26】



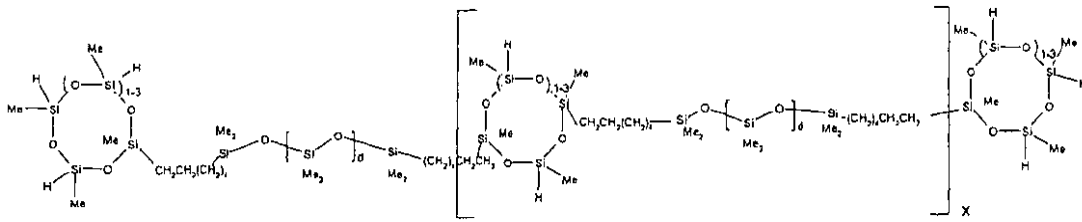
【0112】

(実施例 13)

反応容器に、約 4.4 の平均 D_p を有するポリ (メチルヒドロジェン) 環状シロキサン (MeH 環状物質) 654.0 g (SiH 6.9 mol)、およびヘキセニルで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー 110.0 g (ビニル 0.25 mol) を添加して、SiH/SiV 比 44:1 を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金 (Pt) 触媒を添加して、Pt 含有量約 12 ppm を付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス (2-メトキシ-1-メチルエチル) (0.39 g、1 重量%) を添加して、さらなる活性から Pt を安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで 1 mmHg および摂氏 50 にて抜き取りして、任意の未反応のポリ (メチルヒドロジェン) 環状シロキサンを除去した。単離生成物は、粘度 29 mPa·s、滴定により決定される場合の SiH レベル 0.50 重量% (H として SiH)、ならびにポリジメチルシロキサン (PDMS) 標準物質に対して GPC で測定される場合の分子量 $M_n = 1648$ および $M_w = 16060$ を有していた。生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR 分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー (式中、Me はメチルであり、 x は、 M_w に関して 8 であり、 M_n に関して 0 で

【 0 1 1 3 】

【化 2 7】



10

【 0 1 1 4 】

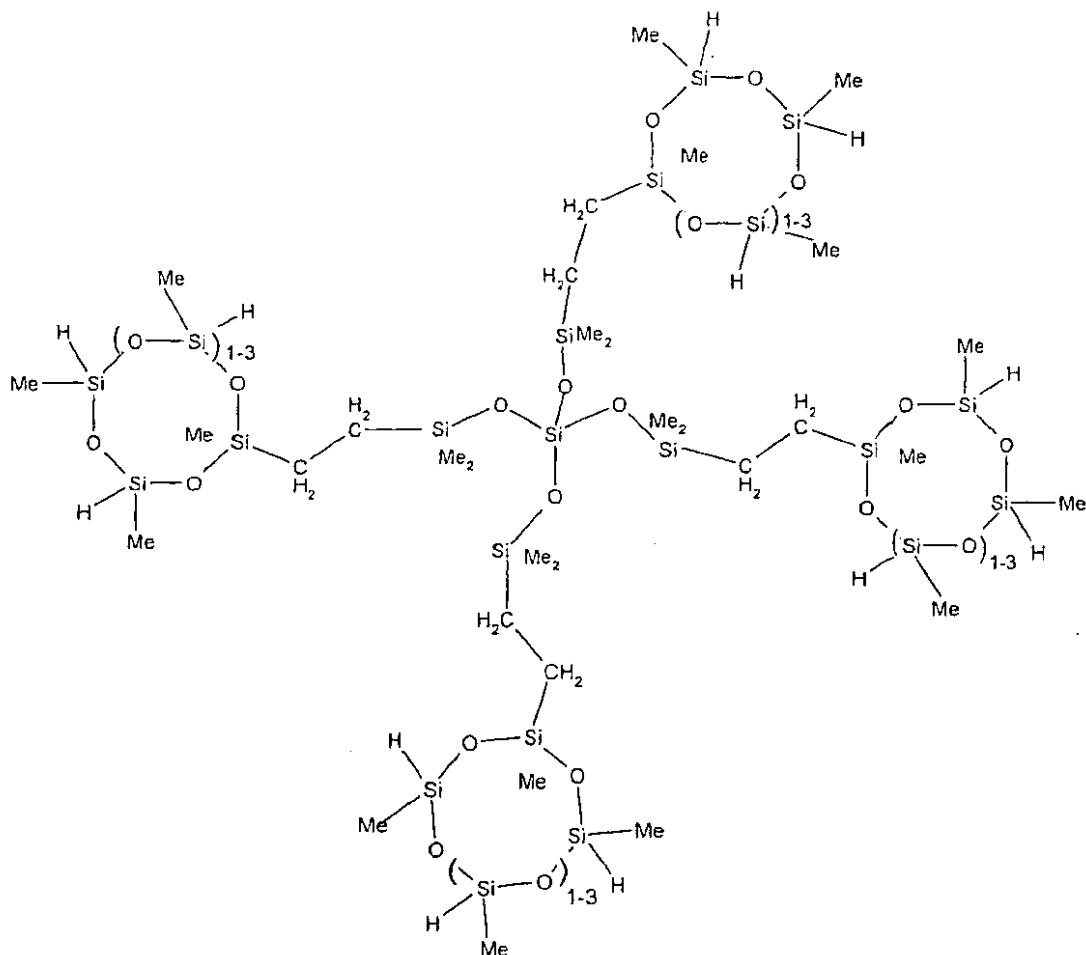
(实施例 1 4)

20

【 0 1 1 5 】

30

【化 28】



10

20

【0116】

(実施例15)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質)729.7g(SiH12.2モル)、およびテトラキス(ヘキセニルジメチルシロキシ)シラン85.0g(ビニル0.52mol)を添加して、SiH/SiVi比24:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt含有量約12ppmを付与した。発熱反応により小～中程度の温度上昇をもたらした。試料を数時間冷却させた後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.40g、1重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび摂氏50にて抜き取りして、任意の未反応のポリ(メチルヒドロジェン)環状物質を除去した。単離生成物は、粘度32mPa・s、滴定により決定される場合のSiHレベル0.70重量%(HとしてSiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質

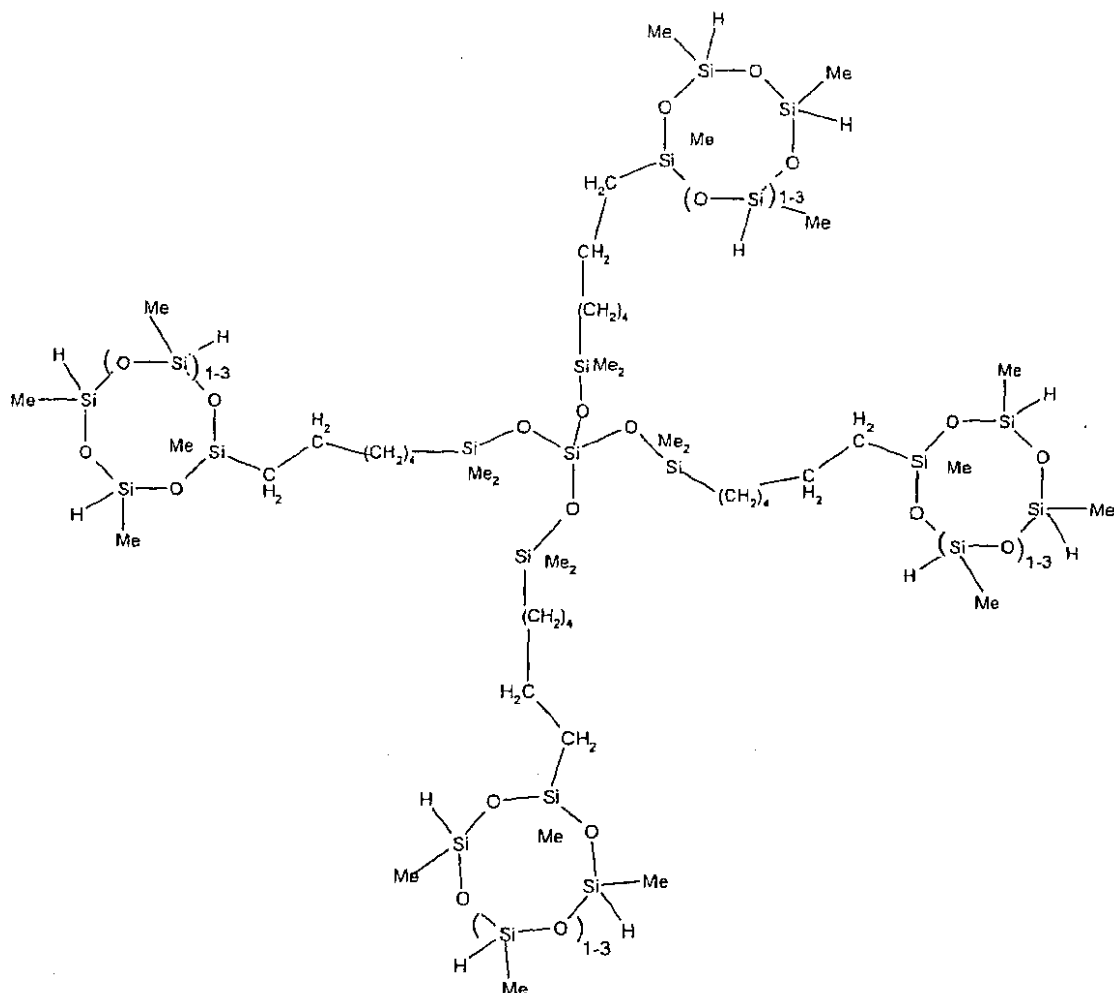
に対してGPCで測定される場合の分子量 $M_n = 1453$ および $M_w = 27690$ を有していた。生成物の ^{29}Si および ^{13}C NMR分析により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた M_n に関する公称分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされたシロキサンポリマー(式中、Meはメチルである)と一致することが示された。より高度のオリゴマーが分岐のいずれかから成長することができる。

30

40

【0117】

【化 29】



10

20

【0118】

(実施例16)

反応容器に、約4.4の平均Dpを有するポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサン(MeH環状物質)381.1g(SiH6.3モル)、および約7の平均Dpを有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー80.0g(ビニル0.29モル)を添加して、SiH/SiVi比22:1を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金(Pt)触媒を添加して、Pt含有量約4ppmを付与した。発熱反応が開始され、10分間かけて、容器含有物の温度は室温以上に上昇した。2時間冷却した後、得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび95にて抜き取りして、任意の未反応のポリ(メチルヒドロジェン)環状シロキサンを除去した。次に、当該物質を室温に冷却させた。冷却した後、上記生成物の150gを別の容器に添加した。続いて、1-ヘキセン24.3g(ビニル0.29モル)を反応容器に徐々に添加した。それぞれ少し添加する毎に発熱反応が開始された。2時間冷却した後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.87g、0.5重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。次に、得られたポリマーはロータリーエバポレータで1mmHgおよび95にて二度目の抜き取りして、任意の未反応の1-ヘキセンを除去した。室温に冷却した後、マレイン酸ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)(0.87g、0.5重量%)を添加して、さらなる活性からPtを安定化させた。次に、当該物質を室温に冷却させた。単離生成物は、粘度62mPa・s、滴定により決定される場合のSiHレベル0.32重量%(HとしてSiH)、ならびにポリジメチルシロキサン(PDMS)標準物質に対してGPCで測定される場合の分子量Mn=1723およびMw=15640を有していた。生成物の²⁹SiNMR分析

30

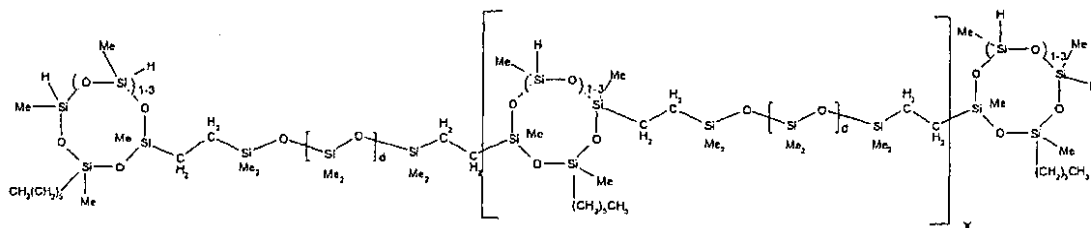
40

50

により、ビニル官能基はすべて消費されて、シルエチレン架橋をもたらし、開環は起こらず、得られた分子構造は以下に記載するメチルヒドロジェン環状シロキサンキャップされた線状シロキサンポリマー（式中、 x は、 M_n に関して約 1 であり、 M_w に関して平均約 9 であり、 d は平均約 7 である）と一致することが示された。

【0119】

【化30】



10

【0120】

（実施例 17）

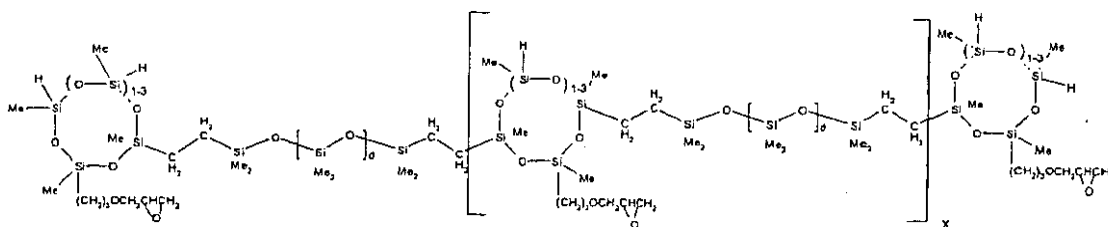
反応容器に、約 4.4 の平均 D_p を有するポリ（メチルヒドロジェン）環状シロキサン（ MeH 環状物質）737 g（ SiH 12.2 モル）、および約 8 の平均 D_p を有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー 1263 g（ビニル 3.6 モル）を添加して、 SiH/SiV 比 3.4 : 1 を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金（ Pt ）触媒を添加して、 Pt 含有量約 4 ppm を付与した。発熱反応が開始され、10 分間かけて、容器含有物の温度は、25 ~ 137 に上昇した。反応混合物を 25 に冷却した後、アリルグリシジルエーテル（ AGE ）91.1 g（0.80 mol）を添加した。次に、加熱ヒータにより反応を 50 に加熱し、この温度で加熱を止めた。反応混合物は、5 分かけて 66 にまで発熱し続け、さらに 5 分間 66 に安定して維持した。この時点でのガスクロマトグラフィによる分析により、 AGE 原料物質の痕跡は示されなかった。温度が下がり始めたら、加熱し戻して、反応混合物を 80 で 2 時間保持した。次に、反応を 25 に冷却させた。続いて、生成物を安定化させるために、マレイン酸ビス（2 - メトキシ - 1 - メチルエチル）（4.2 g、0.2 重量%）を添加した。単離生成物は、粘度 93 mPa · s、滴定により決定される場合の SiH レベル 0.36 重量%（ H として SiH ）、ならびにポリジメチルシロキサン（ $PDMS$ ）標準物質に対して GPC で測定される場合の分子量 $M_n = 2626$ および $M_w = 6405$ を有していた。構造は以下に示す（式中、 SiH 官能基の 10% は、プロピルグリシジルエーテル基で置換されており、 x は、1 ~ 5 であり、 d は約 8 である）。

20

30

【0121】

【化31】



40

【0122】

（実施例 18）

反応容器に、約 4.4 の平均 D_p を有するポリ（メチルヒドロジェン）環状シロキサン（ MeH 環状物質）737.0 g（ SiH 12.2 モル）、および約 8 の平均 D_p を有するジメチルビニルシロキシで末端ブロックされたポリジメチルシロキサンポリマー 1263.0 g（ビニル 3.6 モル）を添加して、 SiH/SiV 比 3.4 : 1 を付与した。ポリマーを十分混合し、ビニルシロキサンで希釈した白金（ Pt ）触媒を添加して、 P

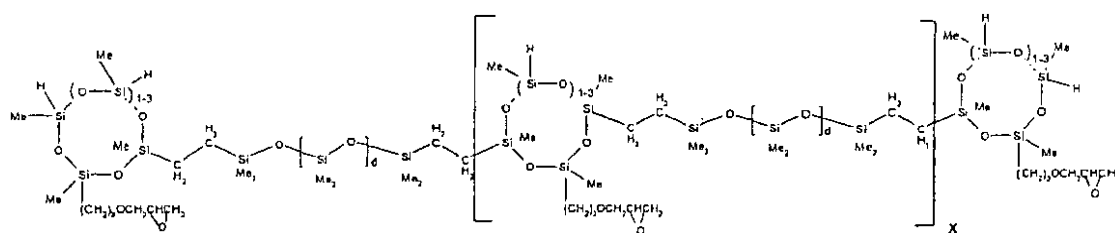
50

t 含有量約 4 p p m を付与した。発熱反応が開始され、10 分間かけて、容器含有物の温度は、25 ~ 137 に上昇した。反応混合物を 25 に冷却した後、A G E 227 . 9 g (2 . 0 m o l) を添加した。次に、加熱ヒータにより反応を 50 に加熱し、この温度で加熱を止めた。反応混合物は、10 分かけて 91 にまで発熱し続けた。この時点でのガスクロマトグラフィによる分析により、A G W 原料物質の痕跡は示されなかった。温度を 80 まで下げたら、加熱し戻して、反応混合物を 80 で 2 時間保持した。次に、反応を 25 に冷却させた。続いて、生成物を安定化させるために、マレイン酸ビス(2 - メトキシ - 1 - メチルエチル) (4 . 2 g 、 0 . 2 重量%) を添加した。単離生成物は、粘度 85 m P a · s 、滴定により決定される場合の S i H レベル 0 . 30 重量% (H として S i H) 、ならびにポリジメチルシロキサン (P D M S) 標準物質に対して G P C

10

【 0 1 2 3 】

【 化 3 2 】



20

フロントページの続き

- (72)発明者 アッシュ、カルメン
アメリカ合衆国、ミシガン州、ビーヴァートン、サウス・バード・ロード 3137
- (72)発明者 チャップマン、ブライアン
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、リングル・レーン 401
- (72)発明者 ダーフィー、ローレン
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、バーリントン・ドライブ 1807
- (72)発明者 ヘンセル、ロバート
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ダートマス 2916
- (72)発明者 ミCHEL、ティモシー
アメリカ合衆国、ミシガン州、クリオ、クラリオン・ストリート 508
- (72)発明者 トンジ、ジェームズ
アメリカ合衆国、ミシガン州、サンフォード、ノース・レイクビュー・ドライブ 3105
- (72)発明者 ヴァン・ドルト、ポール
アメリカ合衆国、ミシガン州、サンフォード、ノース・レイクビュー・ドライブ 3051

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平08-053661(JP,A)
特開平07-309950(JP,A)
特開平05-004995(JP,A)
特開平03-095266(JP,A)
特開平08-041354(JP,A)
特開2003-238809(JP,A)
特開平06-166752(JP,A)
特開平03-281571(JP,A)
特開平07-268100(JP,A)
特開平11-001560(JP,A)
特開2002-317048(JP,A)
特開昭52-146499(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)