

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6929457号
(P6929457)

(45) 発行日 令和3年9月1日 (2021. 9. 1)

(24) 登録日 令和3年8月12日 (2021. 8. 12)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 15/00 (2006. 01)	C O 7 F 15/00 F
C O 7 F 7/08 (2006. 01)	C O 7 F 7/08 X
B O 1 J 37/04 (2006. 01)	B O 1 J 37/04 1 O 2
B O 1 J 31/22 (2006. 01)	B O 1 J 31/22 Z

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2020-520445 (P2020-520445)
 (86) (22) 出願日 平成30年7月18日 (2018. 7. 18)
 (65) 公表番号 特表2020-525543 (P2020-525543A)
 (43) 公表日 令和2年8月27日 (2020. 8. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/042583
 (87) 国際公開番号 W02019/018461
 (87) 国際公開日 平成31年1月24日 (2019. 1. 24)
 審査請求日 令和1年12月25日 (2019. 12. 25)
 (31) 優先権主張番号 62/534, 952
 (32) 優先日 平成29年7月20日 (2017. 7. 20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 590001418
 ダウ シリコーンズ コーポレーション
 アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
 ルツバーグ ロード 2 2 0 0
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 リー、チャンチエ
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0
 ミッドランド、パインウッド ドライブ
 4 6 0 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エノン添加剤を使用した白金オルガノシロキサン錯体を調製するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金オルガノシロキサン錯体を含む生成物を形成するためのプロセスであって、

1)

A) ハロゲン化白金と、

B) ケトンと、

C) 任意の他の出発原料又はその転位生成物とは別個のエノン添加剤であって、(C 1)
(4 E) - 3 - 4 - ジメチル - 4 - ヘキセン - 2 - オン; (C 2) (5 E) - 5 - メチル - 5 - ヘプテン - 3 - オン; (C 3) 4 - ペンテン - 2 - オン; (C 4) 3 - メチル - 4 - ペンテン - 2 - オン; (C 5) 4 - メチル - 4 - ペンテン - 2 - オン; (C 6) 3, 3 - ジメチル - 4 - ペンテン - 2 - オン; (C 7) 3, 3, 4 - トリメチル - 4 - ペンテン - 2 - オン; (C 8) (4 Z) - 3, 4 - ジメチル - 4 - ヘキセン - 2 - オン; (C 9) 2 - (1 - シクロヘキセニル) シクロヘキサノン; (C 10) 3 - ブテン - 2 - オン; (C 11) (3 E) - 3 - ペンテン - 2 - オン; (C 12) (3 E) - 3 - メチル - 3 - ペンテン - 2 - オン; 及び (C 13) 4 - メチル - 3 - ペンテン - 2 - オン; 並びに (C 1)、(C 2)、(C 3)、(C 4)、(C 5)、(C 6)、(C 7)、(C 8)、(C 9)、(C 10)、(C 11)、(C 12)、及び (C 13) のうちの2つ以上からなる群から選択される、エノン添加剤と、

D) 1分子当たり、ケイ素原子に結合した、炭素原子を2～6個有する末端不飽和炭化水素基を2～4個有し、任意の残りのケイ素原子に結合した有機基は、炭素原子1～12

個の一価炭化水素基である、ポリオルガノシロキサンと、
を含む出発原料を組み合わせること、を含む、プロセス。

【請求項 2】

前記ハロゲン化白金が、二塩化白金である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記ケトンが、メチルエチルケトンである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記エノン添加剤が、(C 3) 4-ペンテン-2-オン；(C 4) 3-メチル-4-ペンテン-2-オン；(C 5) 4-メチル-4-ペンテン-2-オン；(C 6) 3, 3-ジメチル-4-ペンテン-2-オン；(C 7) 3, 3, 4-トリメチル-4-ペンテン-2-オン；(C 8) (4 Z)-3, 4-ジメチル-4-ヘキセン-2-オン；(C 9) 2-(1-シクロヘキセニル)シクロヘキサノン；(C 10) 3-ブテン-2-オン；(C 11) (3 E)-3-ペンテン-2-オン；(C 12) (3 E)-3-メチル-3-ペンテン-2-オン；(C 13) 4-メチル-3-ペンテン-2-オン；並びに(C 3)、(C 4)、(C 5)、(C 6)、(C 7)、(C 8)、(C 9)、(C 10)、(C 11)、(C 12)、及び(C 13)のうちの2つ以上からなる群から選択される、請求項 3 に記載のプロセス。

10

【請求項 5】

前記ポリオルガノシロキサンが、ビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンである、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 6】

前記出発原料を、工程 1) において 25℃～90℃で混合することによって組み合わせる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

出発原料 B)、C) 及び D) を組み合わせて混合物を形成し、その後、前記混合物及び出発原料 A) を組み合わせる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

工程 1) の前及び／又は工程 1) の際に、前記ケトンの存在下で、前記ハロゲン化白金を粉砕すること、を更に含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

30

工程 1) の前及び／又は工程 1) の際に、前記ケトン及び／又は前記エノン添加剤の存在下で、前記ハロゲン化白金を粉砕すること、を更に含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

工程 1) を、30℃以下の温度で少なくとも 8 時間加熱することによって実施する、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

工程 1) を、55℃～90℃の温度で 1～8 時間加熱することによって実施する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

工程 1) によって形成された前記生成物を中和する、工程 2) を更に含む、請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 13】

3) 前記白金オルガノシロキサン錯体を回収すること、を更に含む、請求項 1～9 及び請求項 11～12 のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第 119 条 (e) に基づき、2017 年 7 月 20 日出願の米国特許仮出願第 62/534952 号の優先権を主張するものである。米国特許仮出願第 6

50

2 / 5 3 4 9 5 2 号は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

プロセスによって、ヒドロシリル化反応触媒として有用な白金オルガノシロキサン錯体を形成する。より具体的には、プロセスは、ロバスト性があり、これまでの方法と比較して、出発原料の品質にかかわらず、より短い反応処理時間で白金オルガノシロキサン錯体を生成し、良好な収率を達成する。

【背景技術】

【0003】

白金オルガノシロキサン錯体を調製するための1つの方法は、ハロゲン化白金、極性有機液体、及び末端オレフィン性不飽和を有するケイ素結合有機基を有するオルガノシロキサンを、ハロゲン化白金とオルガノシロキサンとが反応する条件下で、同時に組み合わせること、を含む。この方法は、ハロゲン化白金の結晶サイズ及び／又は品質などの様々な要因が白金オルガノシロキサン錯体の収率を低下させ得る点で、ロバスト性に欠けることがある。

【発明の概要】

【0004】

プロセスは、白金オルガノシロキサン錯体を含む生成物を形成するために、使用することができる。プロセスは、

1)

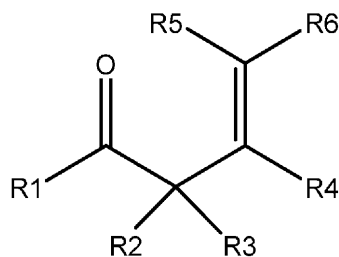
A) ハロゲン化白金と、

B) ケトンと、

C) 任意の他の出発原料又はその転位生成物とは別個の、式(I)及び／又は式(II)の化合物である、エノン添加剤であって、

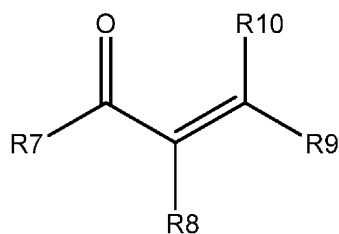
式(I)は

【化1】



であり、式(II)は

【化2】



〔式中、R1～R10は、水素、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、及びフェニル基から各々独立して選択され、又はR1～R10のいずれか2つが結合して1つ以上の炭素環式基を形成してもよく、ただし、R1がメチルであり、R2及びR3の一方が水素であり、R2及びR3の他方がメチルであり、R5及びR6が両方とも水素である場合、R4はメチルではない〕である、エノン添加剤と、

D) 1分子当たり、炭素原子を2～6個有するケイ素結合末端不飽和炭化水素基を2～4個有し、任意の残りのケイ素結合有機基は、炭素原子1～12個の一価炭化水素基である、ポリオルガノシロキサンと、を含む出発原料を組み合わせること、を含む。

【発明を実施するための形態】

【0005】

プロセス工程

本明細書に記載のプロセスは、ヒドロシリル化反応触媒として有用な白金オルガノシロキサン錯体を含む生成物を形成する。プロセスは、

1)

A) ハロゲン化白金と、

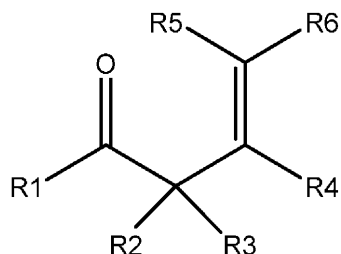
B) ケトンと、

C) 任意の他の出発原料又はその転位生成物とは別個の、式 (I) 及び／又は式 (II) の化合物である、エノン添加剤であって、

式 (I) は

10

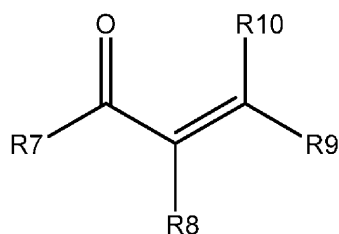
【化3】



であり、式 (II) は

【化4】

20



〔式中、R1～R10は、水素、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、若しくはフェニル基から各々独立して選択され、又はR1～R10のいずれか2つが結合して1つ以上の環式基を形成してもよく、ただし、R1がメチルであり、R2及びR3の一方が水素であり、R2及びR3の他方がメチルであり、R5及びR6が両方とも水素である場合、R4はメチルではない〕である、エノン添加剤と、

30

D) 1分子当たり、炭素原子を2～6個有するケイ素結合末端不飽和炭化水素基を2～4個有し、任意の残りのケイ素結合有機基は、炭素原子1～12個の一価炭化水素基である、ポリオルガノシロキサンと、を含む出発原料を組み合わせ、これにより、反応混合物を形成すること、を含む。プロセスは、2) 工程1) で形成された反応混合物を中和し、これにより、中和された反応生成物を形成することと、3) 工程1) の反応混合物及び／又は工程2) の中和された反応生成物から白金オルガノシロキサン錯体を回収することと、を更に含む。プロセスは、工程2) の際及び／又は工程2) の後に、E) 追加のポリオルガノシロキサンを反応混合物及び／又は中和された反応生成物に添加する、工程4) を更に含んでもよい。

40

【0006】

工程1)

上記のプロセスの工程1) を、周囲温度又は高温で実施することができる。例えば、出発原料を、25℃の室温で組み合わせてもよい。あるいは、出発原料A) として選択されるハロゲン化白金を劣化させない温度まで、及び／又は出発原料B) として選択されるケトンを経過に除去しない温度まで、及び／又は出発原料C) として選択されるエノン添加剤を経過に除去しない温度まで、並びに白金オルガノシロキサン錯体を劣化させない温度まで、出発原料を加熱しながら組み合わせてもよい。工程1) において、出発原料を、25℃～90℃で混合することによって組み合わせることができる。出発原料を30℃以

50

下、例えば、25℃～30℃の温度で少なくとも8時間加熱することによって、工程1)を実施することができる。あるいは、出発原料を55℃～90℃の温度で1～8時間、あるいは85℃の温度で2～5時間加熱することによって、工程1)を実施してもよい。

【0007】

出発原料A)、B)、C)及びD)を任意の順序で組み合わせることができる。あるいは、出発原料B)、C)及びD)を組み合わせ、混合物を形成してもよく、その後、混合物及び出発原料A)を工程1)で組み合わせてもよい。

【0008】

プロセスは、工程1)の前及び／又は工程1)の際に、B)ケトンの存在下で、A)ハロゲン化白金を粉砕すること、を更に含んでもよい。あるいは、工程1)を、B)ケトン 10を添加する前に、C)エノン添加剤の存在下で、A)ハロゲン化白金を粉砕することによって実施してもよい。あるいは、プロセスは、工程1)の前及び／又は工程1)の際に、B)ケトン及びC)エノン添加剤の存在下で、A)ハロゲン化白金を粉砕すること、を更に含んでもよい。工程1)での出発原料を含む容器に、ガラスビーズなどの不活性粒子を添加し、その容器を回転させること又は攪拌などの任意の便利な手段によって、粉砕を実施することができる。工程1)について上述した温度などの周囲温度又は高温で、粉砕を実施することができる。

【0009】

工程2)

プロセスの工程1)によって、反応混合物を生成する。本明細書に記載のプロセスの 20工程2)は、工程1)で形成された反応混合物を中和すること、を含む。反応生成物を、ヘプタン、トルエン、又はキシレンなどの炭化水素溶媒、及び塩基性緩衝溶液と、高温で混合することによって、混合物の中和を達成し得る。工程2)に選択される正確な温度は、出発原料B)に選択されるケトンの揮発性を含む様々な要因に依存するが、工程2)を、40℃～50℃で実施することができる。

【0010】

緩衝液は、脱イオン水と、重炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、又は炭酸マグネシウムなどの塩とを含む。あるいは、緩衝液は、重炭酸ナトリウムを含む。

【0011】

工程3)

白金オルガノシロキサン錯体を、工程2)で形成された中和された反応生成物から、濾過、ストリッピング、及び／又は蒸留などの任意の便利な手段によって回収することができる。1つ以上 30の出発原料及び／又は副生成物を除去するのを容易にするために、圧力を下げてもよい。

【0012】

任意選択的な追加のプロセス工程

このプロセスでの使用前に出発原料を乾燥させる必要はないが、工程1)の前の追加の工程として、出発原料のうちの1つ以上を乾燥させることを実施してもよい。一実施形態では、工程1)を、水を添加することなく実施する。工程1)の後、過剰な水、ケトン 40、エノン添加剤、及び／又は過剰なポリオルガノシロキサンを除去するために、反応混合物をストリッピング及び／又は蒸留することができる。1つ以上 40の出発原料及び／又は副生成物を除去するのを容易にするために、圧力を下げてもよい。あるいは、未反応の固体及び／若しくは固体副生成物、並びに／又はもしあれば粉砕に使用した不活性粒子を除去するために、工程1)の後及び工程2)の前に反応混合物を濾過してもよい。

【0013】

以下の出発原料が本明細書に記載のプロセスで使用される。

【0014】

A) ハロゲン化白金

上記のプロセスで使用される出発原料A)は、ハロゲン化白金である。ハロゲン化白 50

金は、一般式 $Pt_a X_b$ [式中、下付き文字 a は 1 ～ 6 であり、下付き文字 b は 2 ～ 12 である] を有する。各 X は、独立して、 Br 、 Cl 、 F 又は I などのハロゲン原子であり、あるいは Br 、 Cl 又は F であり、あるいは Cl 又は Br であり、あるいは Cl である。出発原料 A) の粒径及び／又は結晶サイズは、重要ではない。出発原料 A) は、不純物を含んでもよく、例えば、出発原料 A) は、最大 10 % のゼロ価白金 (Pt^0) を含んでもよい。あるいは、出発原料 A) は、最大 5 %、あるいは最大 0.6 %、あるいは最大 0.3 % のゼロ価白金 (Pt^0) を含んでもよい。あるいは、出発原料 A) は、0.3 % ～ 1 %、あるいは 0.3 % ～ 0.6 % のゼロ価白金 (Pt^0) を含んでもよい。出発原料 A) に好適なハロゲン化白金の例としては、式 $Pt_6 Cl_{12}$ の二塩化白金が挙げられる。二塩化白金などのハロゲン化白金は、Heraeus、Johnson Matthey、又は Sigma Aldrich から市販されている。

10

【0015】

B) ケトン

出発原料 B) は、ケトンである。ケトンは、4 ～ 8 個の炭素原子を有し得る。出発原料 B) は、アセトン及び／又はメチルエチルケトンであってもよい。あるいは、出発原料 B) はメチルエチルケトンであってもよい。出発原料 B) は、ハロゲン化白金 1 モル当たり 1 ～ 20 モルのケトンの量で使用され得る。

【0016】

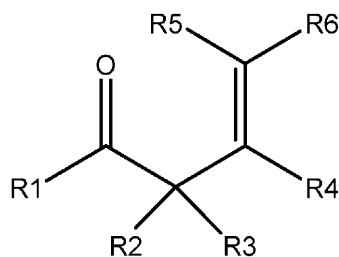
C) エノン添加剤

出発原料 C) は、工程 1) のプロセスに含まれるエノン添加剤である。エノン添加剤は、他の出発原料に追加するものであり、出発原料 B) に選択されるケトンの転位／反応によって形成され得る任意のエノン化合物に追加するものである。出発原料 C) のためのエノン添加剤は、ケトンの転位／反応によって形成される任意の化合物とは別個のものでもよく、及び／又はエノン添加剤は、出発原料 B) に選択されるケトンの転位／反応生成物と同じである追加の量の化合物であってもよい。エノン添加剤は、式 (I) 及び／又は式 (II) の化合物であり、

20

式 (I) は

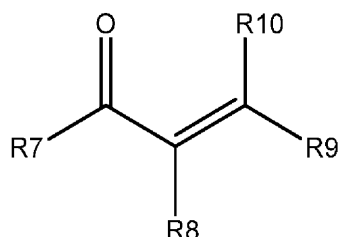
【化 5】



30

であり、式 (II) は

【化 6】



40

[式中、 $R1 \sim R10$ は、水素、1 ～ 6 個の炭素原子を有するアルキル基、及びフェニル基から各々独立して選択され、又は $R1 \sim R10$ のいずれか 2 つが結合して 1 つ以上の環式基を形成してもよく、ただし、 $R1$ がメチルであり、 $R2$ 及び $R3$ の一方が水素であり、 $R2$ 及び $R3$ の他方がメチルであり、 $R5$ 及び $R6$ が両方とも水素である場合、 $R4$ はメチルではない] である。あるいは、 $R1 \sim R10$ の各々は、 H 及びメチル基から独立して選択される。あるいは、 $R5$ 及び $R6$ の一方は水素であり、 $R5$ 及び $R6$ の他方は

50

メチルなどのアルキル基である。エノン添加剤は、4～20個の炭素原子を有し得る。あるいは、R1及びR2は、結合して炭素環式基を形成し得る。あるいは、R4及びR6は、結合して炭素環式基を形成し得る。あるいは、R1とR2及びR4とR6の両方が、結合して炭素環式基を形成してもよい。好適なエノン添加剤の例としては、(C1) (4E) - 3 - 4 - ジメチル - 4 - ヘキセン - 2 - オン；(C2) (5E) - 5 - メチル - 5 - ヘプテン - 3 - オン；(C3) 4 - ペンテン - 2 - オン；(C4) 3 - メチル - 4 - ペンテン - 2 - オン；(C5) 4 - メチル - 4 - ペンテン - 2 - オン；(C6) 3, 3 - ジメチル - 4 - ペンテン - 2 - オン；(C7) 3, 3, 4 - トリメチル - 4 - ペンテン - 2 - オン；(C8) (4Z) - 3, 4 - ジメチル - 4 - ヘキセン - 2 - オン；(C9) 2 - (1 - シクロヘキセニル) シクロヘキサノン (Alfa Aesarから市販)；(C10) 3 - ブテン - 2 - オン (Aldrichから市販)；(C11) (3E) - 3 - ペンテン - 2 - オン (Aldrichから市販)；(C12) (3E) - 3 - メチル - 3 - ペンテン - 2 - オン (Aldrichから市販)；(C13) 4 - メチル - 3 - ペンテン - 2 - オン (Aldrichから市販)；並びに(C1)、(C2)、(C3)、(C4)、(C5)、(C6)、(C7)、(C8)、(C9)、(C10)、(C11)、(C12)、及び(C13)のうちの2つ以上が挙げられる。メチルエチルケトンが出発原料B)として使用される場合、エノン添加剤は、(C3)、(C4)、(C5)、(C6)、(C7)、(C8)、(C9)、(C10)、(C11)、(C12)、(C13)、並びにC3)、(C4)、(C5)、(C6)、(C7)、(C8)、(C9)、(C10)、(C11)、(C12)、及び(C13)のうちの2つ以上からなる群から選択されてもよい。式(I)の好適なエノン添加剤としては、(C1)、(C2)、(C3)、(C4)、(C5)、(C6)、(C7)、(C8)、及び(C9)が挙げられる。式(II)の好適なエノン添加剤としては、(C10)、(C11)、(C12)、及び(C13)が挙げられる。出発原料C)は、工程1)で使用される液体出発原料(例えば、出発原料B)、C)、D)、及び存在する場合E)、以下に記載)の合計重量に基づいて、0.1%～50%、あるいは1%～10%、あるいは1%～5%の量で使用され得る。

【0017】

D) ポリオルガノシロキサン

出発原料D)は、1分子当たり、炭素原子を2～6個有するケイ素結合末端不飽和炭化水素基を2～4個有し、任意の残りのケイ素結合有機基は、炭素原子1～12個の一個炭化水素基である、ポリオルガノシロキサンである。このような不飽和基としては、ビニル、アリル、ブテニル、及び／若しくはヘキセニルなどのアルケニル基、あるいは、プロピニル及び／若しくはブチニルなどのビニル基又はアルキニル基が挙げられる。ポリオルガノシロキサン中の残りのケイ素結合有機基は、アルキル基、アリール基、及び／又はフェニル基であり得る。アルキル基は、メチル、エチル、プロピル及びブチルにより例示され、あるいはメチル又はエチル、あるいはメチルである。ポリオルガノシロキサンは、直鎖状、分枝状、環状又は樹脂性であってよく、あるいは直鎖状又は環状であってよく、あるいは樹脂性であってよく、あるいは直鎖状であってよい。ポリオルガノシロキサンは、例えば、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、メチル - ビニルシクロテトラシロキサン、トリメチルシロキシ末端(ジメチルシロキサン／メチルビニルシロキサン)コポリマー、及び／又は(ジメチルシロキサン／メチルビニルフェニルシロキサン)コポリマーであってもよい。具体例としては、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。ポリオルガノシロキサンは、隣接するケイ素原子上に存在する不飽和基を有し得る。出発原料C)に好適な樹脂性ポリオルガノシロキサンは、単位式：

$$(\text{HO}_{1/2})_v (\text{R}^{11}_3 \text{SiO}_{1/2})_x (\text{R}^{12}_w \text{R}^{11}_{(3-w)} \text{SiO}_{1/2})_y (\text{SiO}_{4/2})_z$$

[式中、各 R^{11} は、独立して、炭素原子1～12個の一個炭化水素基であり(上記のとおり)、各 R^{12} は、独立して、末端不飽和炭化水素基であり(上記のとおり)、下付文字 v は0以上であり、下付き文字 w は1～3であり、下付き文字 x 0以上であり、下付き文字 y は0より大きく、下付き文字 z は0より大きい]を有し得る。あるいは、下付き文字 x は0～200であり、下付き文字 y は1～202であり

、下付き文字 z は1～100である。あるいは、各 R^{11} はメチル基又はフェニル基であり、各 R^{12} はビニル基である。

【0018】

樹脂性ポリオルガノシロキサンは、平均3～30モルパーセント、あるいは0.1～30モルパーセント、あるいは0.1～5モルパーセント、あるいは3～100モルパーセントの不飽和基を含み得る。不飽和基のモルパーセントは、樹脂性ポリオルガノシロキサン中のシロキサン単位の総モル数に対する、樹脂性ポリオルガノシロキサン中の不飽和基含有シロキサン単位のモル数の比に、100を乗じたものである。

【0019】

樹脂性ポリオルガノシロキサンの調製方法は、当該技術分野において公知である。例えば、樹脂性ポリオルガノシロキサンは、少なくとも1つのアルケニル含有末端保護試薬を用いるDaudtらのシリカヒドロゾル末端保護プロセスによって生成される樹脂コポリマーを処理することによって調製され得る。Daudtらの方法は、米国特許第2,676,182号に開示されている。

【0020】

Daudtらの方法は、酸性条件下でシリカヒドロゾルをトリメチルクロロシランなどの加水分解性トリオルガノシラン、ヘキサメチルジシロキサンなどのシロキサン又はこれらの混合物と反応させることと、M単位及びQ単位を有するコポリマーを回収することと、を伴う。得られるコポリマーは、2～5重量%のヒドロキシル基を含有し得る。

【0021】

ポリオルガノシロキサンは、ハロゲン化白金1モル当たり少なくとも3.5モルのポリオルガノシロキサンの量で使用され得、あるいはハロゲン化白金1モル当たり3.5モル～150モルのポリオルガノシロキサンで使用され得、あるいはハロゲン化白金1モル当たり3.5モル～130モルのポリオルガノシロキサンで使用され得、あるいはハロゲン化白金1モル当たり3.5モル～20モルのポリオルガノシロキサンで使用され得、あるいは、ハロゲン化白金1モル当たり5モル～15モルのポリオルガノシロキサンで使用され得る。

【0022】

E) 追加のポリオルガノシロキサン

出発原料E)は、出発原料D)に選択されるポリオルガノシロキサン以外の追加のポリオルガノシロキサンである。追加のポリオルガノシロキサンは、上記のプロセスの工程1)で形成された反応混合物の重量に基づいて最大25%の量で添加されてもよい。出発原料E)は、出発原料D)として選択される追加の量のポリオルガノシロキサンであってもよい。あるいは、出発原料E)は、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンなどの非官能性ポリオルガノシロキサンであってもよい。あるいは、非官能性ポリオルガノシロキサンと、出発原料D)として選択される追加の量のポリオルガノシロキサンとの、混合物を出発原料E)として使用してもよい。出発原料E)は、存在する場合、全ての出発原料の重量に基づいて最大25%の量で使用され得る。

【実施例】

【0023】

これらの実施例は、本発明のいくつかの実施形態を説明することを意図しており、本特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を限定するかのようには解釈してはならない。本明細書で使用される略語は、以下の表1に定義される。

【表 1】

表 1

略語	定義
PCC	Aldrichから入手可能なクロロクロム酸ピリジニウム(酸化剤)
DVTMDS	1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン
g	グラム
h	時間
L1	(4E)-3-4-ジメチル-4-ヘキセン-2-オン
L2	(5E)-5-メチル-5-ヘプテン-3-オン
L3	4-ペンテン-2-オン
L4	3-メチル-4-ペンテン-2-オン
L5	4-メチル-4-ペンテン-2-オン
L6	3, 4-ジメチル-4-ペンテン-2-オン
L7	3, 3-ジメチル-4-ペンテン-2-オン
L8	3, 3, 4-トリメチル-4-ペンテン-2-オン
L9	(4Z)-3, 4-ジメチル-4-ヘキセン-2-オン85%及び(4E)-3, 4-ジメチル-4-ヘキセン-2-オン15%の混合物
L10	2-(1-シクロヘキセニル)シクロヘキサノン(Alfa Aesar製); IUPAC名は、1, 1'-ビ(シクロヘキサン)-1'-エン-2-オン
L11	3-ブテン-2-オン(Aldrich製)
L12	(3E)-3-ペンテン-2-オン(Aldrich製)
L13	(3E)-3-メチル-3-ペンテン-2-オン(Aldrich製)
L14	4-メチル-3-ペンテン-2-オン(Aldrich製)
M	モル濃度
MEK	メチルエチルケトン
mL	ミリリットル
NMR	核磁気共鳴
PtCl ₂	二塩化白金(Heraeus製)
RT	室温(25℃)
THF	テトラヒドロフラン

表 1

【0024】

参考例 1 では、エノン添加剤 L 3 の 4-ペンテン-2-オンを以下のように調製した。ジクロロメタン 25 mL 中の PCC (16.2 g) の懸濁液に、室温でジクロロメタン 5 mL 中のペンテン-4-オール (5.1 mL) を添加した。添加後、混合物を室温で 3 時間攪拌し、次いで、50 mL のジエチルエーテルを添加した。フラスコの底部に黒色のタールが急速に形成された。液相を分離し、黒色タールをジエチルエーテル (20 mL × 3) で洗浄した。合わせた有機溶液を短いセライトパッドに通した後、ロータリーエバポレーターで濃縮して粗生成物を得、これを高真空中で蒸留すること (50℃) によって更に精製して、L 3 を無色透明の液体として得た (3.5 g)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 5.91 (1H, m), 5.15 (2H, m), 3.17 (2H, d, J = 8 Hz), 2.15 (3H, s)。

【0025】

参考例 2 では、エノン添加剤 L 4 の 3-メチル-4-ペンテン-2-オンを以下のように調製した。500 mL のフラスコに、CuI (1.3 g) 及びビニルマグネシウムブロミド (THF 中 0.5 M、150 mL) を添加した。混合物を -10℃ まで冷却した後、THF 20 mL 中の cis-2, 3-ジメチルオキシラン (6.2 mL) を 20 分かけてゆっくりと添加した。添加後、反応物を 0℃ まで温め、2 時間攪拌した後、メタノール (5 mL) でクエンチした。THF をロータリーエバポレーターで除去し、残渣をジエチルエーテル (3 × 50 mL) で抽出した。結果として得られ合わせたエーテル溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄ 上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、粗生成物を淡黄色油状物として得、これを真空中 80℃ で蒸留することによって更に精製して、ホモアリルアルコールを透明な液体として得た (3.5 g)。PCC 酸化は、L 3 と同じ手順に従って実施し、粗生成物を真空中 30℃ で蒸留することによって精製し

10

20

30

40

50

、L 4とその共役異性体との混合物（比：2：1）を淡黄色液体として得た（2.5 g）。L 4の¹H NMR（CDCl₃, 400 MHz）：5.80（1H, m）, 5.15（2H, m）, 3.18（1H, m）, 2.14（3H, s）, 1.17（3H, d, J = 8.0 Hz）。

【0026】

参考例3では、エノン添加剤L 5の4-メチル-4-ペンテン-2-オンを以下のように調製した。500 mLのフラスコに、CuI（1.5 g）及び1-メチルエチルマグネシウムブロミド（THF中0.5 M、232 mL）を添加した。混合物を-10℃まで冷却した後、2-メチルオキシラン（5.6 mL）を20分かけてゆっくりと添加した。添加後、反応物を0℃まで温め、2時間攪拌した後、メタノール（5 mL）でクエンチした。THFをロータリーエバポレーターで除去し、残渣をジエチルエーテル（3×50 mL）で抽出した。合わせたエーテル溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、粗生成物を淡黄色油状物として得、これを真空下80℃で蒸留することによって更に精製して、ホモアリルアルコールを透明な液体として得た（5.4 g）。この生成物3 gをL 3と同じ手順に従ってPCC酸化に使用し、粗生成物を真空下30℃で蒸留することによって精製して、L 5を無色液体として得た（2.2 g）。¹H NMR（CDCl₃, 400 MHz）：4.94（1H, s）, 4.81（1H, s）, 3.10（2H, s）, 2.14（3H, s）, 1.73（3H, s）。

【0027】

参考例4では、エノン添加剤L 6の3, 4-ジメチル-4-ペンテン-2-オンを以下のように調製した。500 mLのフラスコに、CuI（0.8 g）及び1-メチルエチルマグネシウムブロミド（THF中0.5 M、126 mL）を添加した。混合物を-10℃まで冷却した後、THF 12 mL中のcis-2, 3-ジメチルオキシラン（3.7 mL）を20分かけてゆっくりと添加した。添加後、反応物を0℃まで温め、2時間攪拌した後、メタノール（5 mL）でクエンチした。THFをロータリーエバポレーターで除去し、残渣をジエチルエーテル（3×50 mL）で抽出した。合わせたエーテル溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、粗生成物を淡黄色油状物（1.9 g）として得、これを更に精製することなく次の工程に使用した。PCC酸化は、L 3と同じ手順に従って実施し、粗生成物を真空下30℃で蒸留することによって精製して、L 6を淡黄色液体として得た（1.5 g）。¹H NMR（CDCl₃, 400 MHz）：4.92（1H, s）, 4.88（1H, s）, 3.20（1H, q, J = 8 Hz）, 2.11（3H, s）, 1.66（3H, s）, 1.15（3H, d, J = 8 Hz）。

【0028】

参考例5では、エノン添加剤L 7の3, 3-ジメチル-4-ペンテン-2-オンを以下のように調製した。250 mLのフラスコに、Zn（4.4 g）、Cp2TiCl₂（67 mg）及びTHF（100 mL）を添加し、混合物を10分間攪拌した。アセトアルデヒド（1.5 mL）と1-ブロモ-3-メチル-2-ブテン（10 g）のTHF（10 mL）溶液を添加し、反応物を室温で1日間攪拌した。飽和NH₄Cl水溶液（200 mL）及びジエチルエーテル（200 mL）をフラスコに添加し、有機層を分液し、水層をジエチルエーテル（3×30 mL）で抽出した。合わせたエーテル溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮して粗生成物を得、これをヘキサン/エチルアセテート（20：1～10：1）で溶出させるシリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィーによって更に精製して、ホモアリルアルコールを淡黄色液体として得た（0.85 g）。PCC酸化は、L 3と同じ手順に従って実施し、粗生成物を、ヘキサン/エチルアセテート（5：1）で溶出させるシリカゲル上でのフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、L 7を無色液体として得た（0.5 g）。¹H NMR（CDCl₃, 400 MHz）：5.90（1H, dd, J = 16 & 8 Hz）, 5.13（2H, dd, J = 16 & 4 Hz）, 2.10（3H, s）, 1.21（6H

, s)。

【0029】

参考例6では、エノン添加剤L8の3, 3, 4-トリメチル-4-ペンテン-2-オンを以下のように調製した。0℃の2, 3-ジメチル-2-ブテン(7mL)と無水酢酸(56mL)との混合物に、ZnCl₂(4.0g)を少量ずつ添加した。添加後、混合物を室温で1日間攪拌した後、100mLの飽和Na₂CO₃水溶液をゆっくり添加しながら慎重にクエンチした。混合物をヘキサン(3×100mL)で抽出し、合わせたヘキサン溶液をブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、次いで濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、粗生成物を赤色液体として得た。高真空下50℃で蒸留することによって更に精製して、L8を淡黄色液体として得た(3.5g)。¹H NMR(CDCCl₃, 400MHz): 4.94(2H, s), 2.04(3H, s), 1.64(3H, s), 1.21(6H, s)。

10

【0030】

参考例7では、エノン添加剤L9の3, 4-ジメチル-4-ヘキセン-2-オンを以下のように調製した。500mLのフラスコに、CuI(1.2g)及び1-メチルプロペン-1-イルマグネシウムブロミド(THF中0.5M、200mL)を添加した。混合物を-10℃まで冷却した後、cis-2, 3-ジメチルオキシラン(5.8mL)を20分かけてゆっくりと添加した。添加後、反応物を室温まで温め、2時間攪拌した後、メタノール(5mL)でクエンチした。THFをロータリーエバポレーターで除去し、残渣をジエチルエーテル(3×50mL)で抽出した。合わせたエーテル溶液をブラインで洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、粗生成物を得、これを真空下80℃で蒸留することによって更に精製して、ホモアリルアルコールを透明な液体として得た(5.5g)。この生成物3gをL3と同じ手順に従ってPCC酸化に使用し、粗生成物を真空下30℃で蒸留することによって精製して、L1とL9の混合物を無色液体として得た(2.2g、L1:15%、L9:85%)。¹H NMR(CDCCl₃, 400MHz): L9: 5.41(1H, m), 3.60(1H, q, J=8Hz), 2.05(3H, s), 1.68(3H, d, J=8Hz), 1.53(3H, s), 1.07(3H, d, J=8Hz)。

20

【0031】

実施例1～11並びに比較例1及び2を、以下の一般実験手順を用いて調製した。PtCl₂(1g)、MEK(5g)、DVTMDS(10g)、及びエノン添加剤(PtCl₂の量に基づいて50モル%の量)を含有する混合物を、N₂下、85℃で8時間(又は、8時間未満の場合、固体PtCl₂の全てが目で見えて消失するまで)加熱した。得られたものを濾過し、残渣を秤量して転化率を計算した。残渣の重量をPtCl₂の出発重量で除算し、得られた値を100%から減算した。結果を収率(%)として記録した。濾液の¹⁹⁵Pt NMRスペクトルを使用して、形成された白金ビニル末端ポリジメチルシロキサン錯体を確認した。

30

【0032】

実施例1～11並びに比較例1及び2を、上記の一般手順を用いて調製した。エノン添加剤、反応時間、及び収率を以下の表2に示す。

40

【表 2】

表 2

試料	エノン添加剤	時間(時間)	収率(%)
1	L3	3	99.0
2	L4	8	87.8
3	L5	4.5	94.0
4	L7	8	92.7
5	L8	8	91.2
6	L9	5.5	99.1
7	L10	8	94.1
8	L11	8	94.9
9	L12	8	91.9
10	L13	8	98.8
11	L14	8	92.4
比較例1(対照)	添加剤なし	8	80~85
比較例2	L6	8	59.0

10

表 2

【0033】

これらの実施例は、エノン添加剤によって、試験条件下で、添加剤なしの対照試料と比較して、反応時間を短縮し、及び／又は転化率を改善して、白金オルガノシロキサン錯体を製造することができることを示す。理論に束縛されるものではないが、本明細書に記載のプロセスでは、低品質の二塩化白金を使用して、短い反応時間及び／又は出発原料の

20

高い転化率で白金オルガノシロキサン錯体を形成することができると考えられる。理論に束縛されるものではないが、L6は、PtCl₂に対するキレート化が極めて強いため、試験条件下では、PtCl₂を放出し、ビニル末端ポリジメチルシロキサンと錯体を形成することができなかったと考えられる。

【0034】

実施例12～14並びに比較例3及び4を、この一般手順を用いて以下のように調製した。100mLのフラスコに、12”の水ジャケット付き還流カラム、熱電対、濁度プローブ、磁気攪拌棒及び加熱マントルを組み立て（グリースなし）、窒素を充填した。0.3gのエノン添加剤を9.9gのMEK及び19.8gのDVTMDSと混合した。この30gの溶液（1重量%のエノン含有）をフラスコ内の2.0gのPtCl₂に添加した。2℃を超えてオーバーシュートしないようにしながら、フラスコの内容物を85℃まで攪拌加熱した。次いで、フラスコの内容物を、カラムで水冷しながら還流させた。しばらくしてから（フラスコ内の混合物が84℃に達した時点から測定）、加熱及び断熱を解除して、混合物を冷却した。温度が30℃未満になってから、予め秤量した0.45μm膜を通して、混合物を濾過した。乾燥させた膜及び固体を秤量して、捕捉された固体の正味重量を得た。収率は、上記のとおり計算したが、異なる時間量の後である。結果を以下の表3に示す。

30

【0035】

実施例15並びに比較例5及び6を、それぞれ、PtCl₂の異なるバッチを使用して、実施例12～14並びに比較例3及び4と同様に調製した。収率は、上記のとおり計算したが、異なる時間量の後である。結果を以下の表3に示す。

40

【表 3】

表 3

試料タイプ	実施例	エノン添加剤	時間(h)	収率
対照(完了までの時間)	比較例3	なし	14	98.4%
対照	比較例4	なし	8	93.5%
添加剤	12	L5	11	98.7%
添加剤	13	L9	9	99.0%
添加剤	14	L3	5	98.4%
対照(8時間で完了に達した)	比較例5	なし	8	99.3%
半分の時間	比較例6	なし	4	91.7%
添加剤	15	L3	4	98.8%

10

表 3

【0036】

実施例12～15及び比較例3～6は、エノン添加剤を添加することにより、エノン添加剤を省略したこと以外は同じ条件のプロセスと比較して、同じ又はより短い処理時間で、収率を改善することができることを示す。比較例3は、反応混合物が98.4%の収率に達するまで14時間かかったが、実施例12では、1%のエノン添加剤L5を添加することにより、98.7%の収率に達するための反応時間が11時間まで短縮された。実施例13及び14に示されるように、エノン添加剤L9及びL3によって、更により短い反応時間で、比較例3と同じ又はより高い収率を達成するという更なる利点をもたらされた。実施例15は、エノン添加剤L3を添加することにより、比較例6におけるエノン添加剤なしであること以外は同じ条件下で達成されたわずか91.7%の収率と比較して、収率が4時間で98.8%まで改善することを示している。

20

【0037】

産業上の利用可能性

これまでのプロセスと比較して相対的に短い処理時間で、白金オルガノシロキサン錯体の高収率を本明細書に記載のプロセスによって達成することができる。理論に束縛されるものではないが、本プロセスは、出発原料A)に選択されるハロゲン化白金の品質が本プロセスの収率の達成に重要ではないという点で、ロバスト性があると考えられる。出発原料A)として有用なハロゲン化白金は、最大10%のゼロ価白金(Pt^0)を含有してもよく、本プロセスで達成される収率に有害な影響を与えることは予想されない。同様に、本プロセスの収率は、これまでのプロセスで必要とされることがあったようには、出発原料A)に選択されるハロゲン化白金の粒径及び／又は結晶サイズに依存しない。

30

【0038】

用語の定義及び使用

全ての量、比及び百分率は、特に指示しない限り、重量に基づく。組成物中の全ての成分の量は、合計100重量%である。発明の概要及び要約書は、参照により本明細書に組み込まれる。冠詞「a」、「an」、及び「the」は、それぞれ明細書の文脈によって特に指示されない限り、1つ以上を指す。範囲の開示は、その範囲自体及び範囲内に包含される任意のもの、並びに端点を含む。例えば、2.0～4.0の範囲の開示は、2.0～4.0の範囲だけでなく、2.1、2.3、3.4、3.5、及び4.0も個別に含み、並びに範囲内に包含される任意の他の数も含む。更に、例えば、2.0～4.0の範囲の開示は、例えば、2.1～3.5、2.3～3.4、2.6～3.7、及び3.8～4.0の部分集合、並びにその範囲内に包含される任意の他の部分集合も含む。同様に、マーカッシュ群の開示は、その群全体を含み、そこに包含される任意の個別の要素及び部分集合も含む。例えば、マーカッシュ群「水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアリール基」の開示には、その要素である個々のアルキル、下位群であるアルキル及びアリール、並びに任意の他の個々の要素及びその中に包含される下位群を含む。

40

【0039】

「アルキル」は、非環状、分枝状又は非分枝状の飽和一価炭化水素基を意味する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メ

50

チルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、及びデシル、並びに6個以上の炭素原子を有する他の分枝状飽和一価炭化水素基が挙げられる。アルキル基は、少なくとも1個の炭素原子を有する。あるいは、アルキル基は、1~12個の炭素原子、あるいは1~10個の炭素原子、あるいは1~6個の炭素原子、あるいは1~4個の炭素原子、あるいは1~2個の炭素原子、あるいは1個の炭素原子を有してもよい。

【0040】

「アルケニル」は、二重結合を有する、非環状、分枝状又は非分枝状の一価炭化水素基を意味する。アルケニル基としては、エテニル、アリル、プロペニル、ブテニル、及びヘキセニルが挙げられる。アルケニル基は少なくとも2個の炭素原子を有する。あるいは、アルケニル基は、2~12個の炭素原子、あるいは2~10個の炭素原子、あるいは2~6個の炭素原子、あるいは2~4個の炭素原子、あるいは2個の炭素原子を有してもよい。

10

【0041】

「アルキニル」は、三重結合を有する、非環状、分枝状又は非分枝状の一価炭化水素基を意味する。アルキニル基としては、エチニル、プロピニル、及びブチニルが挙げられる。アルキニル基は、少なくとも2個の炭素原子を有する。あるいは、アルキニル基は、2~12個の炭素原子、あるいは2~10個の炭素原子、あるいは2~6個の炭素原子、あるいは2~4個の炭素原子、あるいは2個の炭素原子を有してもよい。

20

【0042】

「アリール」とは、環炭素原子からの水素原子の除去により、アレーンから誘導された炭化水素基を意味する。アリールは、フェニル及びナフチルによって例示されるが、これらに限定されない。アリール基は、少なくとも5個の炭素原子を有する。単環式アリール基は、5~9個の炭素原子、あるいは6~7個の炭素原子、あるいは6個の炭素原子を有してもよい。多環式アリール基は、10~17個の炭素原子、あるいは10~14個の炭素原子、あるいは12~14個の炭素原子を有してもよい。

【0043】

「炭素環」及び「炭素環式」は、炭化水素環を指す。炭素環は、単環式でも多環式でもよく、例えば、2環式又は2個を超える環を有するものでもよい。2環式炭素環は、縮合環、橋かけ環又はスピロ多環式環でもよい。炭素環は、少なくとも3個の炭素原子を有する。単環式炭素環は、3~9個の炭素原子、あるいは4~7個の炭素原子、あるいは5~6個の炭素原子を有してもよい。多環式炭素環は、7~17個の炭素原子、あるいは7~14個の炭素原子、あるいは9~10個の炭素原子を有してもよい。炭素環は、飽和（例えば、シクロペンタン又はシクロヘキサン）、部分不飽和（例えば、シクロペンテン又はシクロヘキセン）、又は完全不飽和（例えば、シクロペンタジエン又はシクロヘプタトリエン）であってもよい。

30

【0044】

「シクロアルキル」は、炭素環を含む飽和炭化水素基を指す。シクロアルキル基は、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びメチルシクロヘキシルによって例示される。シクロアルキル基は、少なくとも3個の炭素原子を有する。単環式シクロアルキル基は、3~9個の炭素原子、あるいは4~7個の炭素原子、あるいは5~6個の炭素原子を有してもよい。多環式シクロアルキル基は、7~17個の炭素原子、あるいは7~14個の炭素原子、あるいは9~10個の炭素原子を有してもよい。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ミルウォード、アンドリュー

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド, エアフィールド レーン 1108

(72)発明者 ツォウ、ミンシン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド, ウォールデン ウッズ コート 2611

審査官 三木 寛

(56)参考文献 特開平07-165775 (JP, A)

特開平04-312594 (JP, A)

特開昭56-136655 (JP, A)

特開平08-208838 (JP, A)

特表2006-527742 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00

C07F 7/08

CAplus/REGISTRY (STN)