

(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
2015年8月6日(06.08.2015)



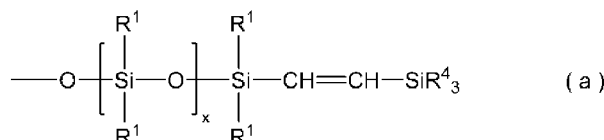
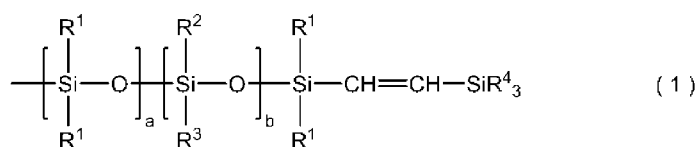
(10) 国際公開番号
WO 2015/114939 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/50 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)
C08G 77/10 (2006.01) C08L 83/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081820
- (22) 国際出願日: 2014年12月2日(02.12.2014)
- (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 2014-016703 2014年1月31日(31.01.2014) JP
特願 2014-080654 2014年4月10日(10.04.2014) 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: 北沢 啓太(KITAZAWA Keita); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 山口 貴大(YAMAGUCHI Takahiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ADDITION-CURABLE SILICONE COMPOSITION

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法並びに付加硬化型シリコン組成物



(57) Abstract: Provided are: a novel organopolysiloxane compound containing a vinylene group, which can be used as a base polymer for an addition-curable silicone composition, particularly an organopolysiloxane compound containing a terminal vinylene group; and a method for producing the organopolysiloxane compound. An organopolysiloxane compound characterized by having at least one unit represented by formula (1) as a partial structure, and also characterized by being linear or branched. [R¹'s independently represent a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; R²'s independently represent a hydrogen atom, a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, or a group represented by formula (a); x represents an integer of 0 to 1,998; R³'s independently represent a group represented by formula (a); R⁴'s independently represent a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; a represents an integer of 1 to 2,000; and b represents an integer of 0 to 1,999.]

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/114939 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

付加硬化型シリコン組成物のベースポリマーとして適用可能な新規ビニレン基含有のオルガノポリシロキサン化合物、特に末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法を提供する。部分構造として下式(1)で示される単位を少なくとも1つ有し、直鎖状又は分岐鎖状であることを特徴とするオルガノポリシロキサン化合物。[R¹は独立に水素原子又は炭素数1~20の1価炭化水素基、R²は独立に水素原子、炭素数1~20の1価炭化水素基、又は下式(a)で示される基、xは0~1, 998の整数、R³は独立に上式(a)で示される基、R⁴は独立に炭素数1~20の1価炭化水素基、aは1~2, 000の整数、bは0~1, 999の整数。]

明 細 書

発明の名称：

オルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法並びに付加硬化型シリコーン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、新規なオルガノポリシロキサン化合物、特に末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法に関する。

また、本発明はかかるオルガノポリシロキサン化合物を活用することで、優れた保存性や耐熱性を発現する付加硬化型シリコーン組成物に関する。

背景技術

[0002] ケイ素原子上に脂肪族不飽和1価炭化水素基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして有用である。付加硬化型シリコーン組成物は、硬化して、電気特性、耐寒性等に優れたシリコーンゲルやシリコーンゴムを形成するので、電気・電子部品、半導体素子の封止剤、充填剤あるいはコーティング剤、光半導体絶縁被覆保護剤等として広範に利用される。

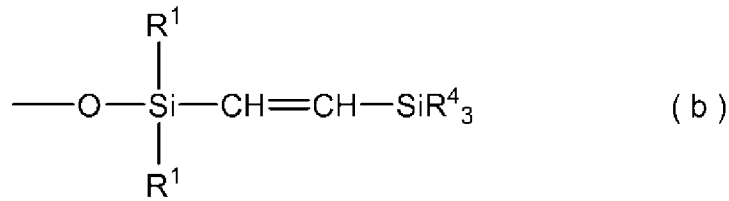
[0003] 付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとしては、ケイ素原子上にビニル基を有するオルガノポリシロキサン化合物が利用されることが大半であり、オルガノヒドロジェン（ポリ）シロキサンとのヒドロシリル化反応により、シリコーン硬化物を与える。

[0004] しかし、本来ヒドロシリル化反応に適用されうる脂肪族不飽和炭化水素基は、ビニル基に限るものではなく、部分構造として脂肪族炭素-炭素多重結合を有していれば付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーへの適用は理論上可能である。

[0005] とりわけ、部分構造として、下記一般式（b）で示される単位を少なくとも1つ有するベースポリマーを適用した場合においては、ビニル基上に置換されたトリオルガノシリル基の置換基効果による硬化反応速度の制御や組成

物の特性向上等が期待される。

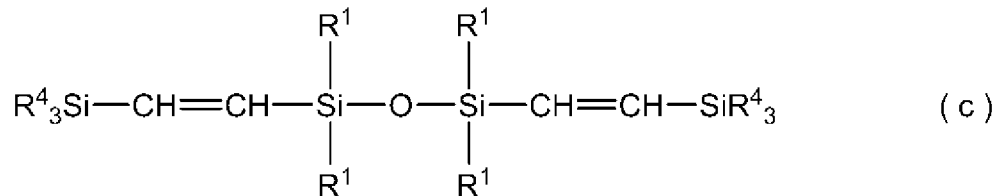
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 R^4 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^4 は同一であっても異なってもよい。)

[0006] 部分構造として、上記一般式 (b) 単位を2つ有する最も単純な化合物は、下記一般式 (c) で示される。

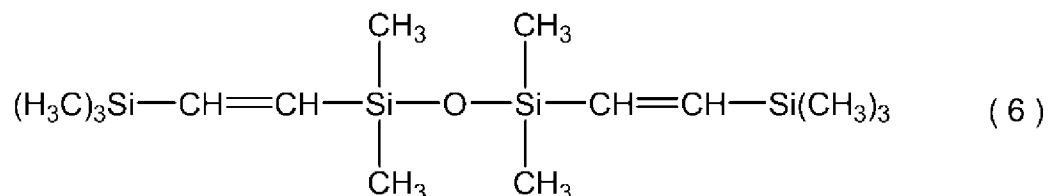
[化2]



(式中、 R^1 は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 R^4 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^4 は同一であっても異なってもよい。)

[0007] 上記一般式 (c) に相当する化合物として、下記式 (6) で示される1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) -ジシロキサンが報告されている (Org. Biomol. Chem., 2011, 9, 504: 非特許文献1)。

[化3]



[0008] しかしながら、この化合物は分子量が小さく、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとしては適用し難いという問題があった。

[0009] ここで、付加硬化型シリコーン組成物は、硬化して、電気特性、耐寒性、耐熱性、化学的安定性に優れたシリコーンゲルやシリコーンゴム、ハードコート膜等を形成するので、電気・電子部品、半導体素子の封止剤、充填剤、あるいはコーティング剤、光半導体絶縁被覆保護剤等として広範に利用される。また、各種無機充填剤を配合することで、組成物の強度を高めたり、耐熱性を付与することが可能である。更に、半導体素子やLED基板等の電子部品の放熱材料や導電材料としても活用される。

これら付加硬化型シリコーン組成物に要求される特性は技術分野や用途により多少の違いは見受けられるものの、どのような技術分野や用途においても、良好な保存性や耐熱性は最も重視される特性の一つである。

[0010] 組成物の保存性を高めるための方法としては、例えば、付加反応を進行させるヒドロシリル化触媒を、特定の融点を有する熱可塑性樹脂やシリコーン樹脂などに包埋してカプセル化して組成物中に配合し、加熱によるこれら樹脂の熔融や溶剤による溶解によりヒドロシリル化触媒をシリコーン組成物中に放出させる方法が提案されている（特許文献1～6：特開昭58-37053号公報、特開昭64-51140号公報、特開平2-9448号公報、特開平2-14244号公報、特開平5-202193号公報、特開平7-196921号公報等）。しかしながら、このマイクロカプセル化による方法は、組成物中に高濃度の白金族金属触媒が偏在して存在するため、部分的な硬化を起こし易いという問題がある。

[0011] また、アセチレンアルコールなどを反応抑制剤として使用する方法（特許文献7：特開平4-46962号公報等）も提案されており、部分的な硬化反応を防ぐことが記載されている。しかしながら、この組成物も種々の用途に展開する場合に幾つかの不具合が生じることがある。例えば、組成物にアルコールあるいは水などのヒドロキシル基供給源を配合し、加熱ラインにおいて発泡体を得る場合、反応初期の少量の脱水素反応による発泡がその核と

なって良好な発泡体を得られることが知られているが、上記反応抑制剤がこの初期発泡をも抑制してしまい、良好な発泡体を得ることができないなどの問題がある。更に、ミラブルタイプの付加硬化材料として使用する場合、電線やチューブなどを成形するために高速で加硫を行なうと、表面にタック（粘着感）が残り、平滑な表面を有する成形体を得られないなどの問題がある。

[0012] シリコン組成物の耐熱性を高めるための方法としては、例えば、耐熱性付与剤を添加する手法が提案されている。耐熱性付与剤としては例えば、ヒンダードアミン等のアミン化合物が例示されているが（特許文献8：特開2004-190013号公報）、アミン化合物はヒドロシリル化反応の触媒毒となるため、好ましいものではなく、特に短時間での成形には使用できないものであった。

[0013] また、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛等の金属酸化物の添加により、シリコン組成物の耐熱性を高める手法も提案されている（特許文献9：特開2006-225420号公報）。しかし、これら金属酸化物の添加は組成物の透明性を著しく低下させるため、透明性が要求される材料には適用できないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開昭58-37053号公報
特許文献2：特開昭64-51140号公報
特許文献3：特開平2-9448号公報
特許文献4：特開平2-14244号公報
特許文献5：特開平5-202193号公報
特許文献6：特開平7-196921号公報
特許文献7：特開平4-46962号公報
特許文献8：特開2004-190013号公報

特許文献9：特開2006-225420号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：Org. Biomol. Chem., 2011, 9, 504

発明の概要

発明が解決しようとする課題

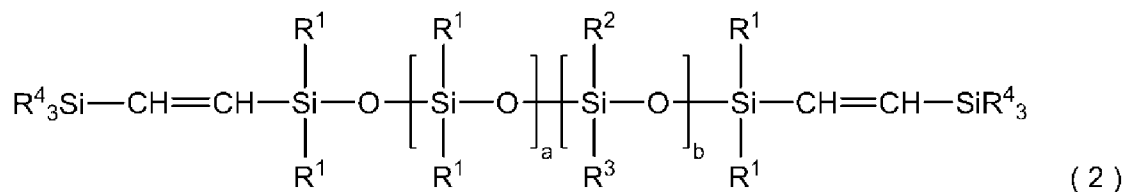
[0016] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用可能な新規ビニレン基含有のオルガノポリシロキサン化合物、特に末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、かかるオルガノポリシロキサン化合物を活用することで、優れた保存性や耐熱性を発現する付加硬化型シリコーン組成物を提供することを他の目的とする。

課題を解決するための手段

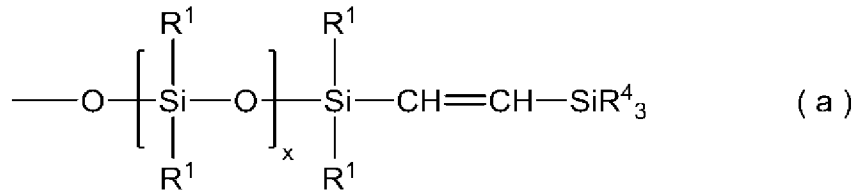
[0017] 従来、上記式（b）で示される単位を有する化合物を付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用する場合、上記式（c）構造中のシロキサン単位を延長した下記一般式（2）で示されるオルガノポリシロキサン化合物の適用が効果的であるが、このようなオルガノポリシロキサン化合物の合成例は現在まで報告されていない。

[化4]



〔式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式（a）

[化5]



で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。xは0～1, 998の整数を示す。R³は上記式(a)で示される基を表し、それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2, 000の整数を示し、bは0～1, 999の整数を示し、かつa, b及びxの合計は1～2, 000の整数を示す。]

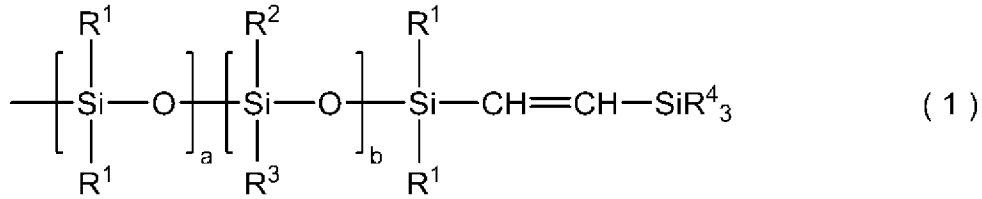
[0018] そこで、本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、部分構造として下記一般式(1)で示される単位を少なくとも1つ有し、直鎖状又は分岐鎖状である新規なオルガノポリシロキサン化合物、特に該単位を有する化合物として、酸性又は塩基性触媒存在下、下記一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(4)で表される化合物又は下記一般式(5)で表される化合物との平衡化反応により製造し得る下記一般式(2)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物が、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして好適に使用し得ることを見出した。

[0019] 更に、上記のような末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物、1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(即ちSiH基)を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン化合物、ヒドロシリル化触媒を必須成分とし、好ましくはアセチレン化合物、窒素化合物、有機リン化合物、オキシム化合物及び有機クロロ化合物からなる群より選択される1種以上の制御剤を含有する付加硬化型シリコーン組成物が、優れた保存性や耐熱性を発現することを見出し、本発明をなすに至った。

[0020] 従って、本発明は、部分構造として下記一般式(1)で示される単位を少なくとも1つ有し、直鎖状又は分岐鎖状であることを特徴とするオルガノポ

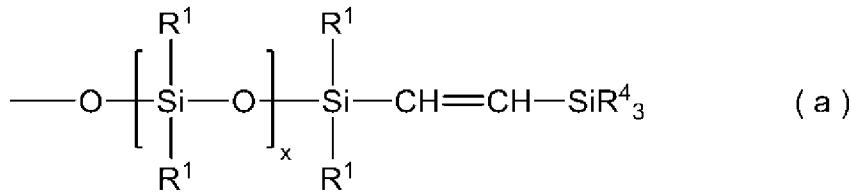
リシロキサン化合物を提供する。

[化6]



[式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a)

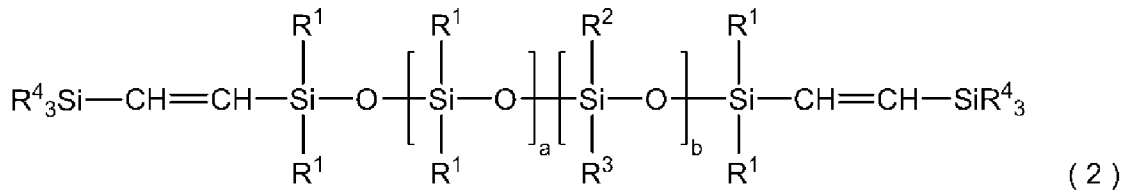
[化7]



で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。xは0～1, 998の整数を示す。R³は上記式(a)で示される基を表し、それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2, 000の整数を示し、bは0～1, 999の整数を示す。]

[0021] また、本発明は、別の態様として、下記一般式(2)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を提供する。

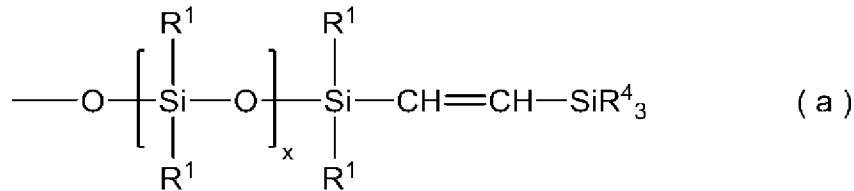
[化8]



[式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1

価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。
R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基
、又は下記一般式（a）

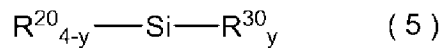
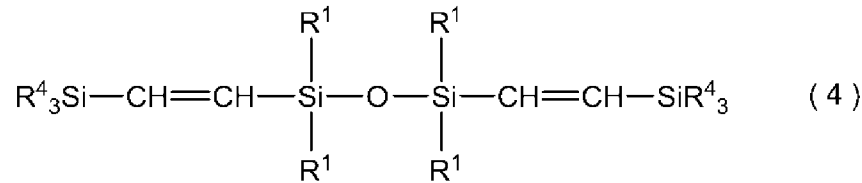
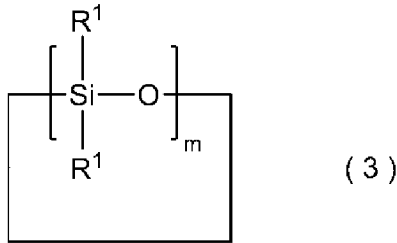
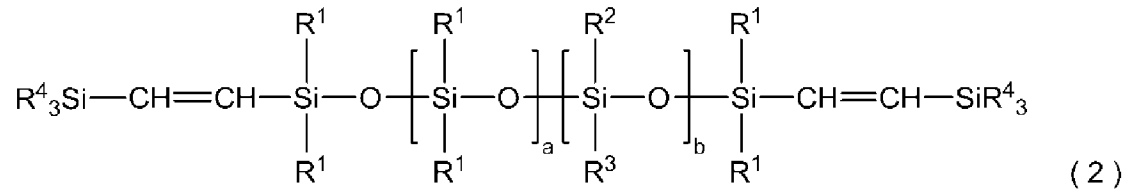
[化9]



で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。
xは0～1, 998の整数を示す。R³は上記式（a）で示される基を表し、
それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有してい
てもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であ
っても異なってもよい。aは1～2, 000の整数を示し、bは0～1
、999の整数を示し、かつa, b及びxの合計は1～2, 000の整数を
示す。]

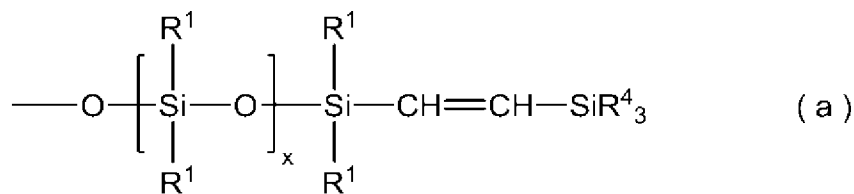
[0022] 本発明は、また、酸性又は塩基性触媒存在下、下記一般式（3）で表され
る化合物と、下記一般式（4）で表される化合物又は下記一般式（5）で表
される化合物との平衡化反応により製造することを特徴とする、下記一般式
（2）で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の製造
方法を提供する。

[化10]



〔式中、 R^1 は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 R^2 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a)

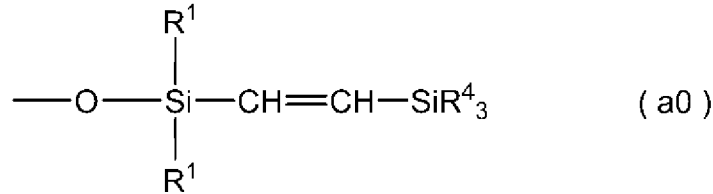
[化11]



で示される基を表し、それぞれの R^2 は同一であっても異なってもよい。 x は0～1, 998の整数を示す。 R^3 は上記式(a)で示される基を表し、それぞれの R^3 は同一であっても異なってもよい。 R^4 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^4 は同一であっても異なってもよい。 a は1～2, 000の整数を示し、 b は0～1

、 999の整数を示し、かつ a、 b及び xの合計は 1～2、 000の整数を示す。 R²⁰は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式 (a0)

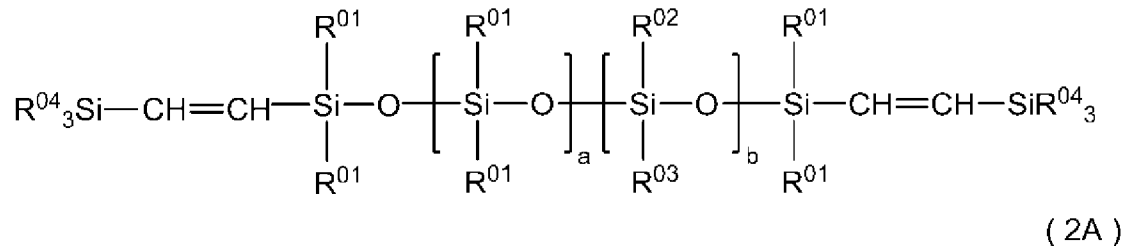
[化12]



で示される基を表し、それぞれの R²⁰は同一であっても異なってもよい。 R³⁰は上記式 (a0) で示される基を表し、それぞれの R³⁰は同一であっても異なってもよい。 mは 3～20の整数を示し、 yは 3又は4を示す。]

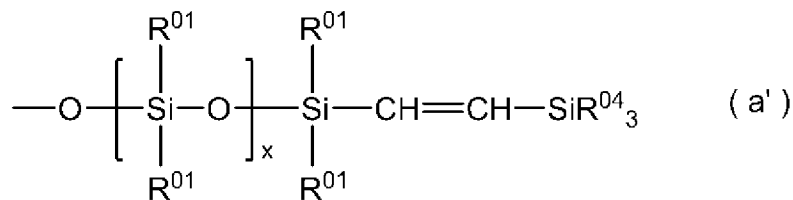
[0023] 更に、本発明は、 (A) 下記一般式 (2A) で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物： 100質量部、

[化13]



〔式中、 R⁰¹は置換基を有していてもよい炭素数 1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R⁰¹は同一であっても異なってもよい。 R⁰²は置換基を有していてもよい炭素数 1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式 (a')

[化14]



で示される基を表し、それぞれの R⁰²は同一であっても異なってもよい。

xは0～1，998の整数を示す。R⁰³は上記式（a'）で示される基を表し、それぞれのR⁰³は同一であっても異なってもよい。R⁰⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁰⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2，000の整数を示し、bは0～1，999の整数を示し、かつa、b及びxの合計は1～2，000の整数を示す。]

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（即ちSiH基）を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン化合物：(A)成分中の脂肪族不飽和炭化水素基の個数の合計に対する(B)成分中のSiH基の個数が0.5～5となる量、

(C) ヒドロシリル化触媒：有効量

を必須成分とすることを特徴とする付加硬化型シリコーン組成物を提供する。

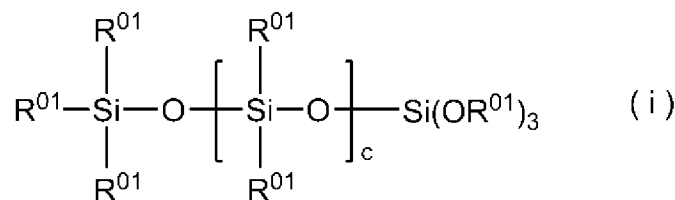
[0024] この場合、この付加硬化型シリコーン組成物は、

(D) アセチレン化合物、窒素化合物、有機リン化合物、オキシム化合物及び有機クロロ化合物からなる群より選択される1種以上の制御剤を有効量含有すること、

(E) 金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機充填剤を(A)成分100質量部に対して1～2，000質量部を更に含むこと、

(F) 下記一般式(i)

[化15]



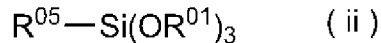
〔式中、R⁰¹は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁰¹は同一であっても異なってもよい。cは5～100

の整数を示す。]

で示される加水分解性オルガノポリシロキサン化合物を（A）成分100質量部に対して1～200質量部、

（G）下記一般式（ii）

[化16]



〔式中、 R^{01} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^{01} は同一であっても異なってもよい。 R^{05} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表す。〕

で示される加水分解性オルガノシラン化合物を（A）成分100質量部に対して0.01～10質量部

のいずれか又は両方を更に含むこと

ができる。

発明の効果

[0025] 本発明の新規な末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物は、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用した場合、ビニル基上に置換されたトリオルガノシリル基の置換基効果による硬化反応速度の制御や組成物の特性向上等が期待されるものである。

また、本発明の方法によれば、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用した場合、ビニル基上に置換されたトリオルガノシリル基の置換基効果による硬化反応速度の制御や組成物の特性向上等が期待される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を安定して製造することができる。

更に、本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、優れた保存性や耐熱性を発現するものである。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の合成例1で得られた1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-

ビス [2 - (トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサンの¹H-NMRスペクトルである。

[図2]本発明の合成例1で得られた1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2 - (トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサンのFT-IRスペクトルである。

[図3]本発明の実施例2で得られた末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の¹H-NMRスペクトルである。

[図4]本発明の実施例2で得られた末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物のFT-IRスペクトルである。

[図5]本発明の実施例2で得られた末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物のGPC曲線である。

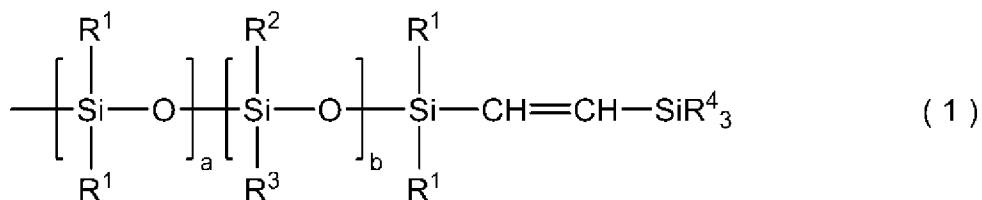
発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明のオルガノポリシロキサン化合物、特に末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物及び末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の製造方法についてより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0028] オルガノポリシロキサン化合物

本発明の新規なオルガノポリシロキサン化合物は、部分構造として下記一般式(1)で示される単位を少なくとも1つ有し、直鎖状及び分岐鎖状のいずれかであることを特徴とするものである。

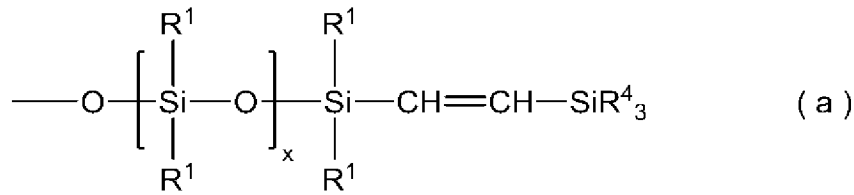
[化17]



[式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基

、又は下記一般式（a）

[化18]



で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。xは0～1, 998の整数を示す。R³は上記式（a）で示される基を表し、それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2, 000の整数を示し、bは0～1, 999の整数を示す。]

[0029] このオルガノポリシロキサン化合物は、トリオルガノシリル基で置換されたビニル基を末端ケイ素原子上に有することを特徴とするものである。

このようなオルガノポリシロキサン化合物であれば、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用した場合、ビニル基上に置換されたトリオルガノシリル基の置換基効果による硬化反応速度の制御や組成物の特性向上等が期待される。

[0030] 上記式（1）中のR¹は、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基であり、好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基（芳香族ヘテロ環を含む）が挙げられ、より好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基、特に好ましくは、置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基である。

[0031] 置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル

基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ブromoプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数1~6のものである。

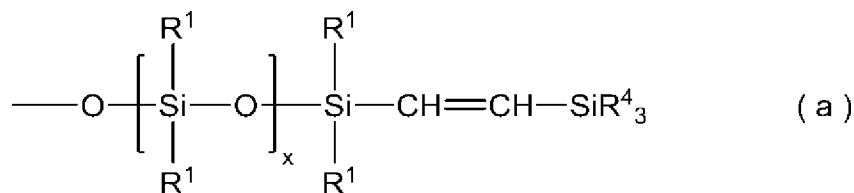
[0032] 置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~12、更に好ましくは炭素数2~6のものである。

[0033] 置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基、 α, α, α -トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハロゲン置換アリール基などの、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~12、更に好ましくは炭素数6のものである。

[0034] R^1 としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

[0035] 上記式(1)中の R^2 は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a)

[化19]



(式中、 R^1 , R^4 は上記と同じである。 x は0~1, 998の整数、好ましくは0~1, 800の整数、より好ましくは0~1, 500の整数を示す。)

で示される基であり、好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基(芳香族ヘテロ環を含む)、式

(a) で示される基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基、式(a)で示される基、特に好ましくは、置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、式(a)で示される基である。

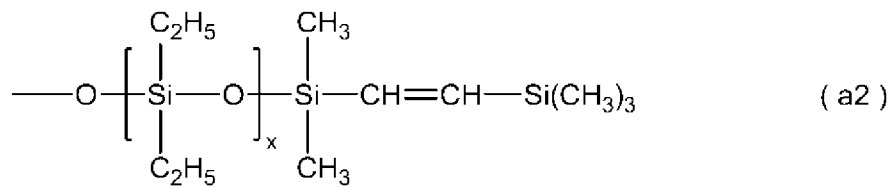
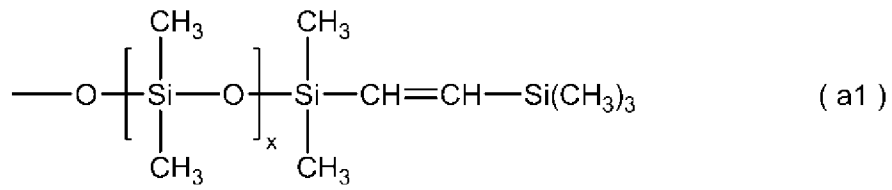
[0036] 置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ブromoプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数1~6のものである。

[0037] 置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~12、更に好ましくは炭素数2~6のものである。

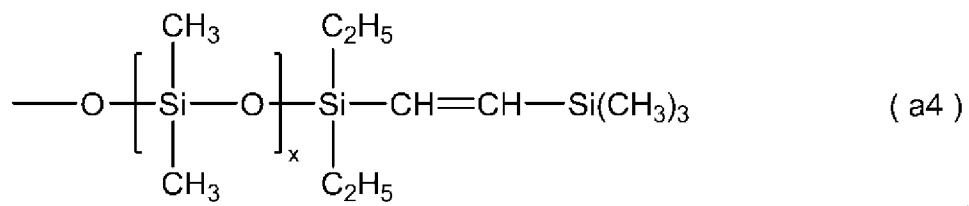
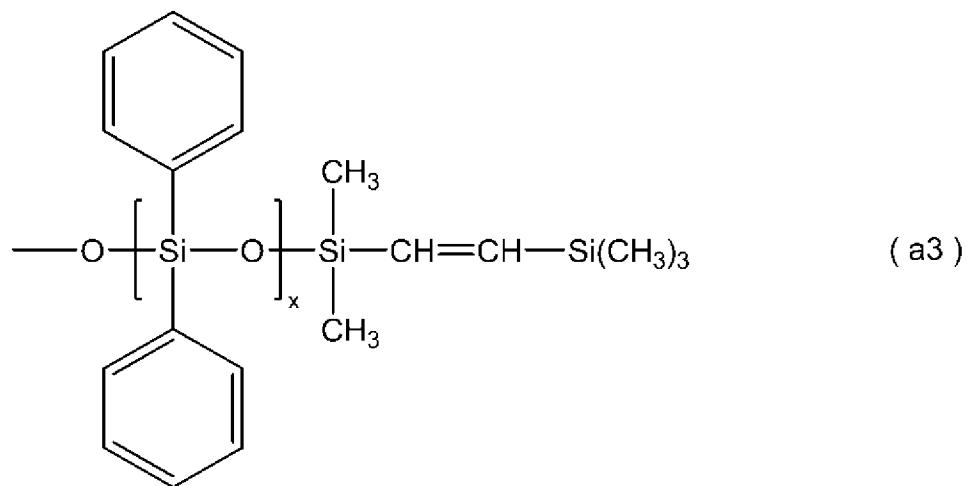
[0038] 置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラキル基、 α , α , α -トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハロゲン置換アリール基などの、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~12、更に好ましくは炭素数6のものである。

[0039] 式(a)で示される基として、具体的には、下記に示すものが例示できる。

[化20]

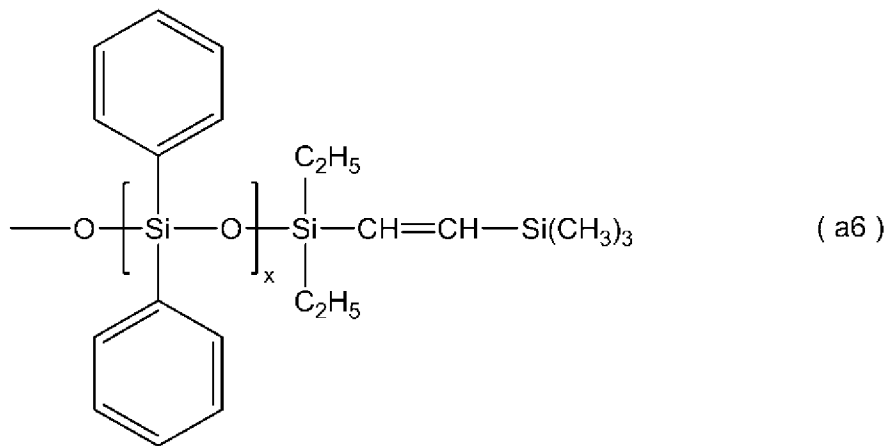
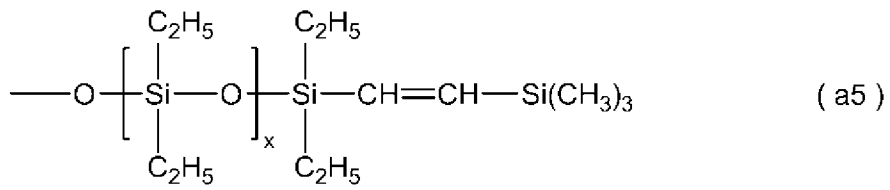


[0040] [化21]



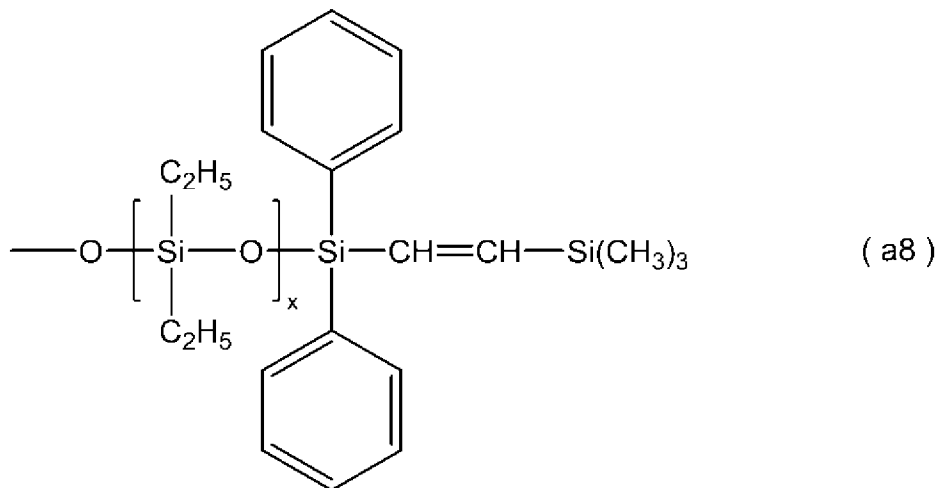
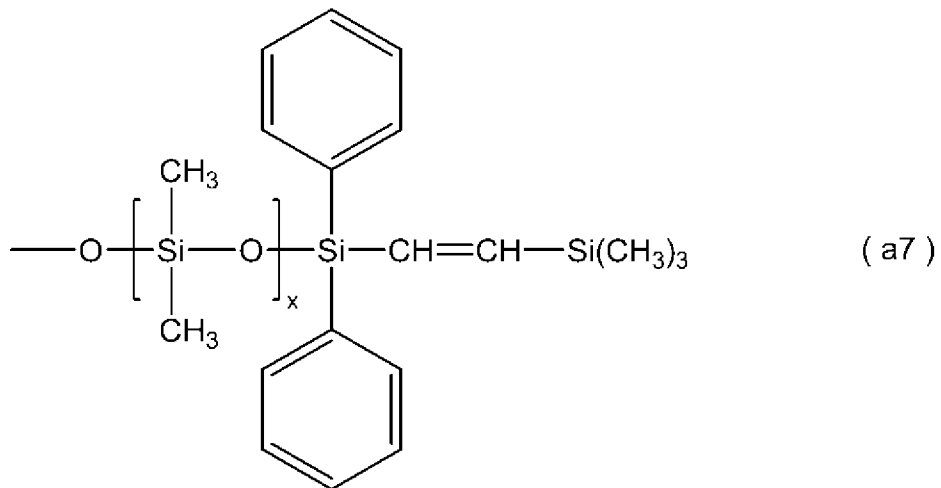
[0041]

[化22]



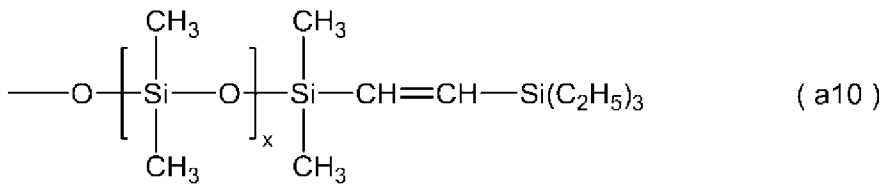
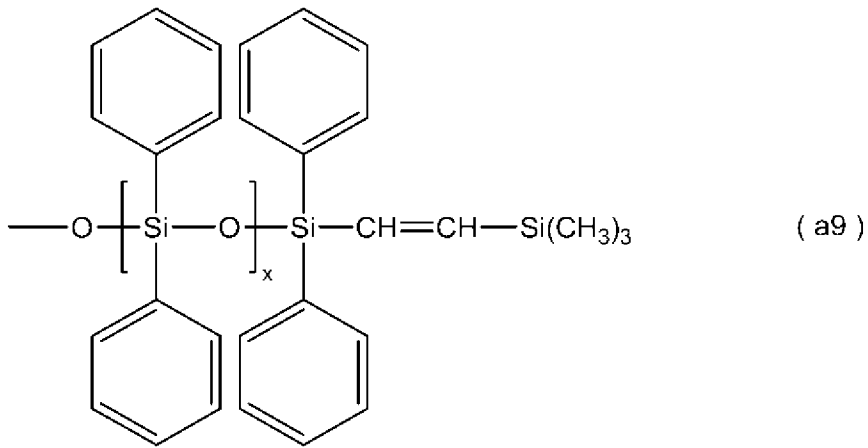
[0042]

[化23]

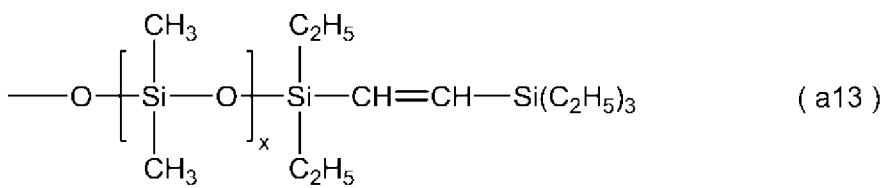
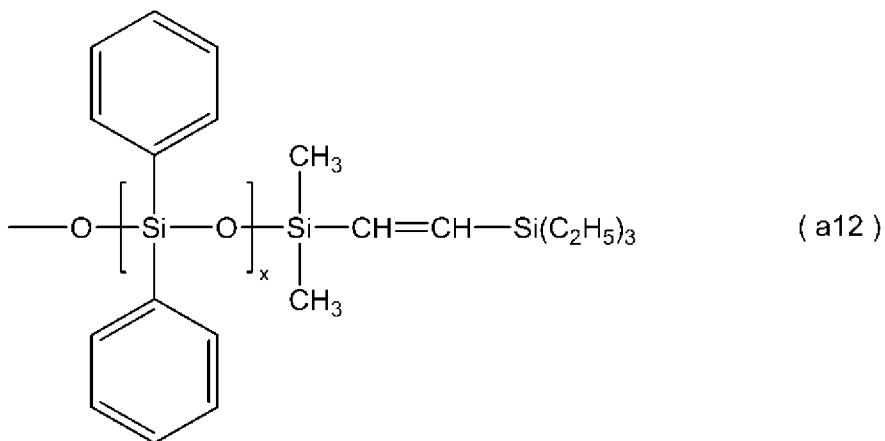
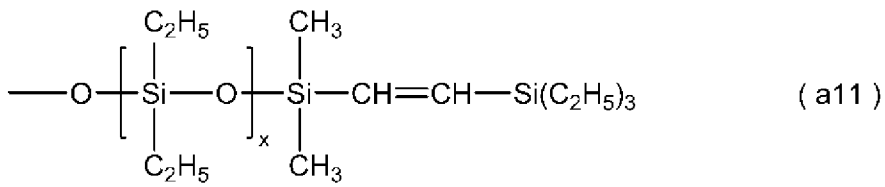


[0043]

[化24]

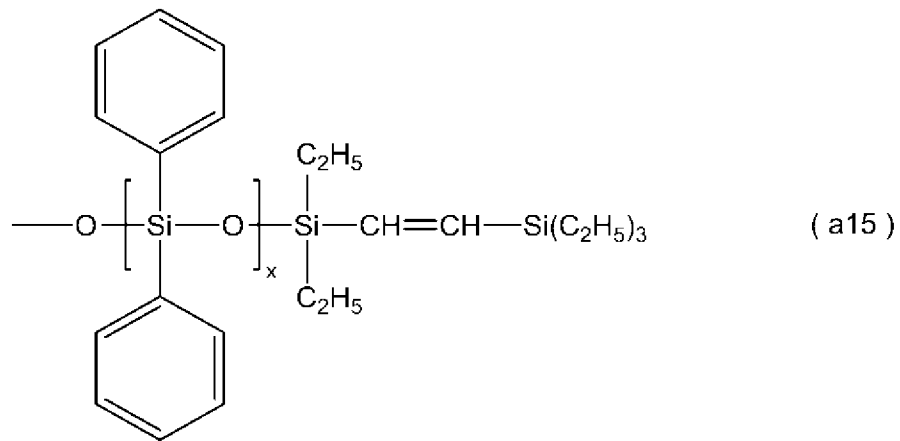
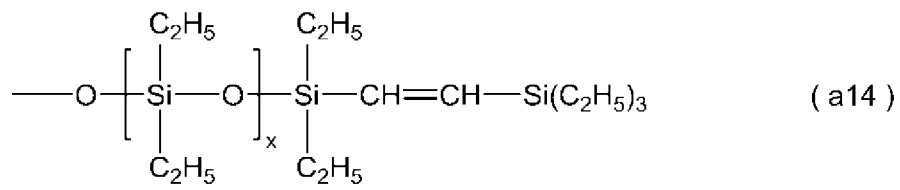


[0044] [化25]

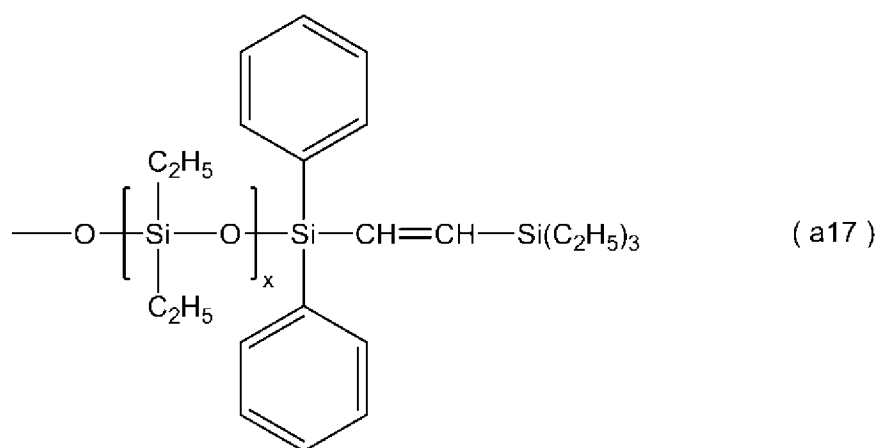
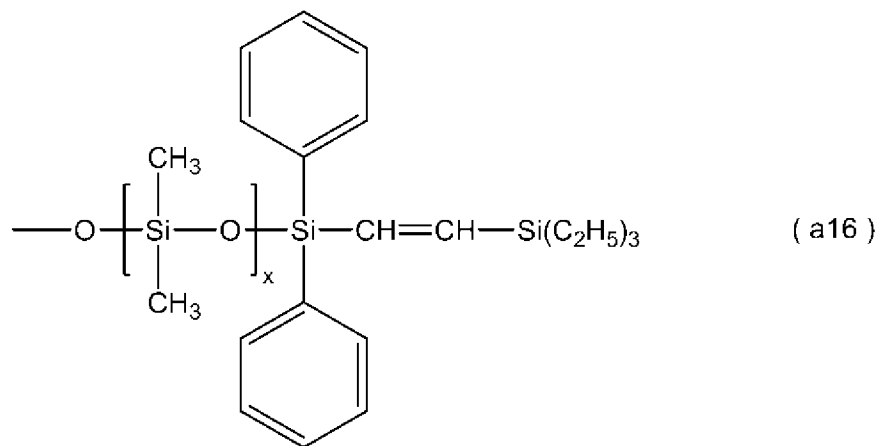


[0045]

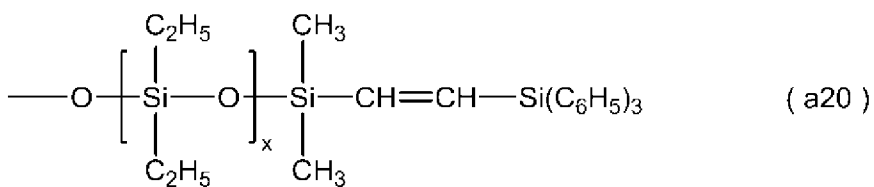
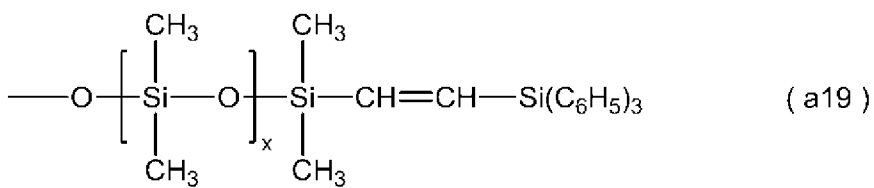
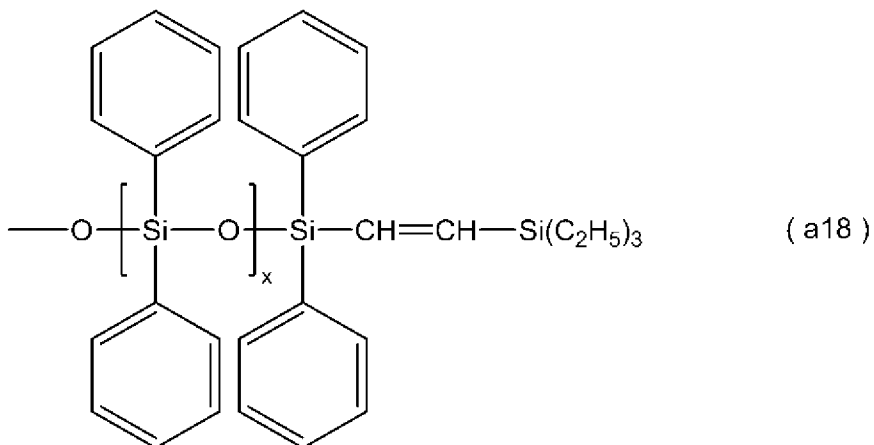
[化26]



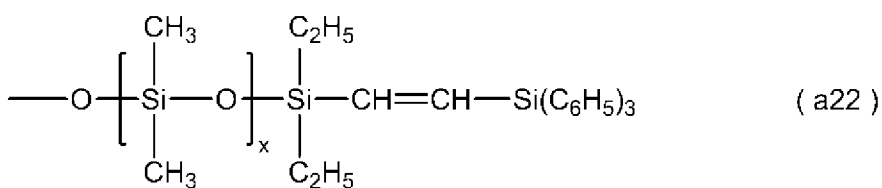
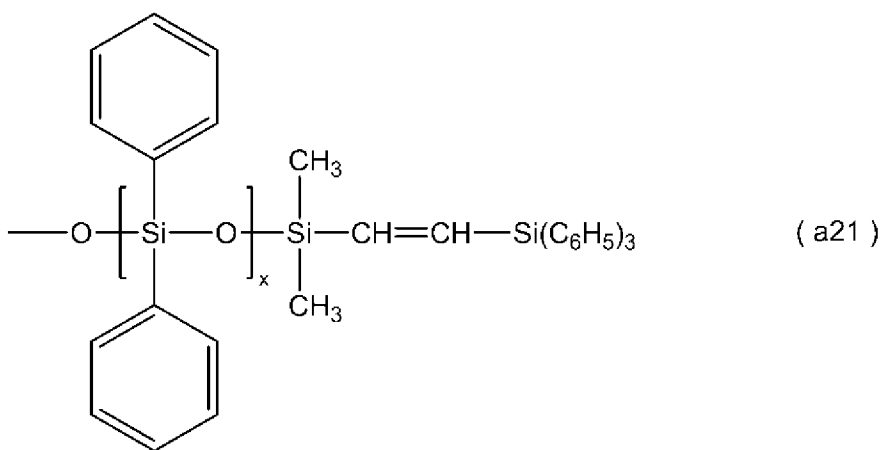
[0046] [化27]



[0047] [化28]

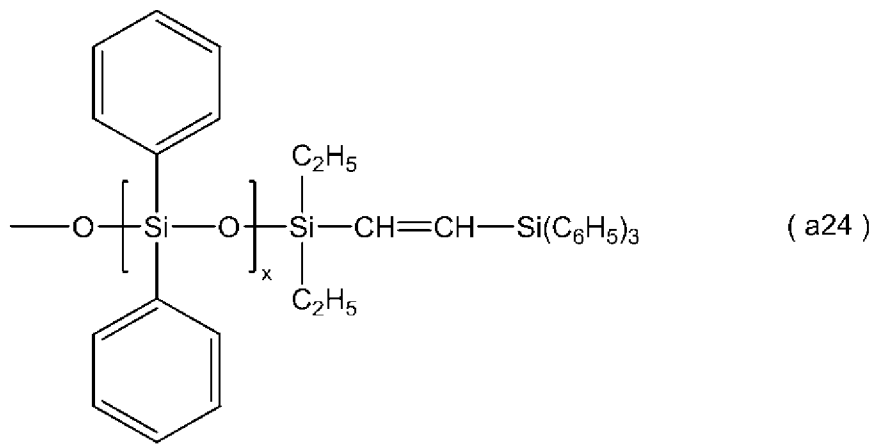
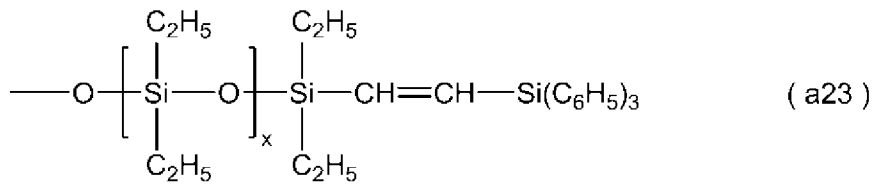


[0048] [化29]



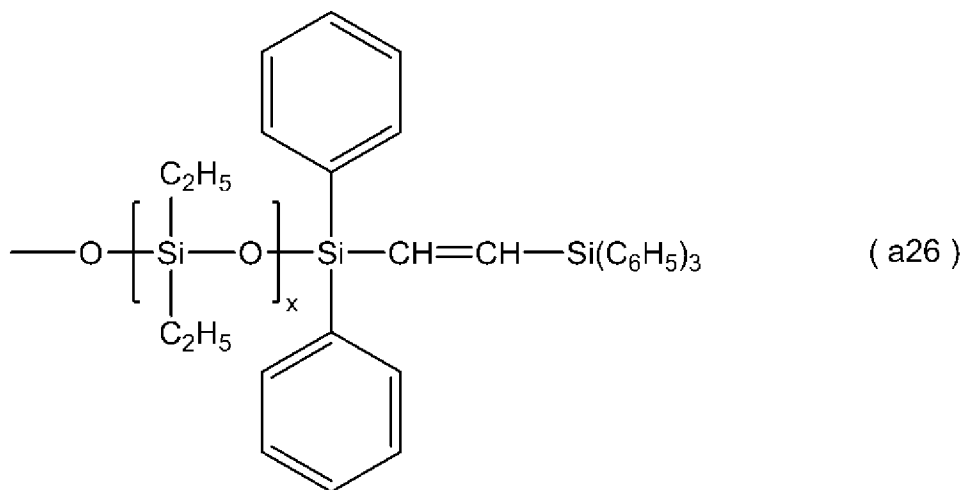
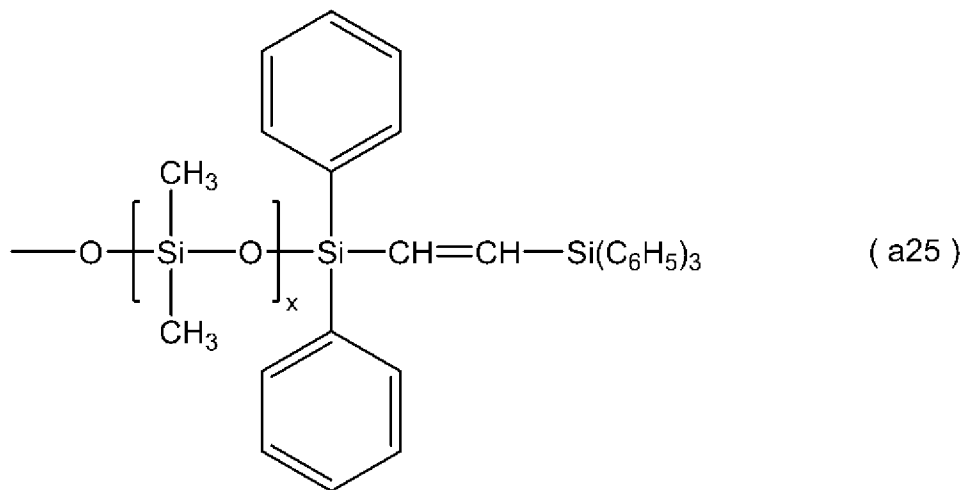
[0049]

[化30]

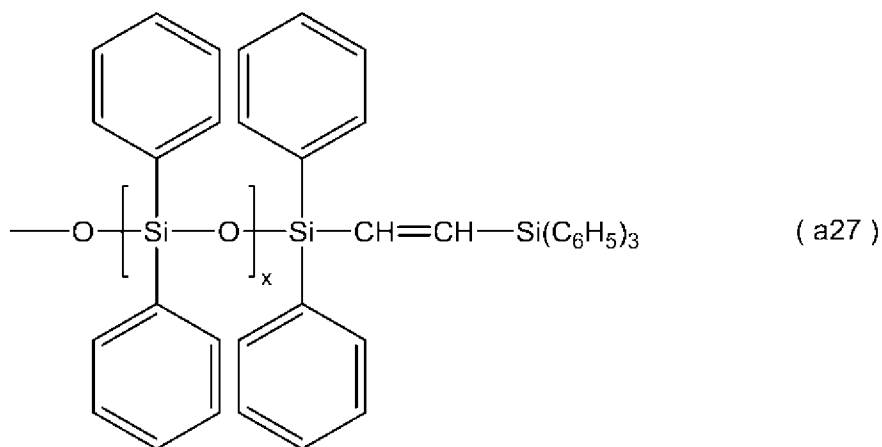


[0050]

[化31]



[0051] [化32]



(式中、xは上記と同じである。)

[0052] R²としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフ

ルオロプロピル基、フェニル基、又は上記式 (a) で示される基のうち、 R^4 がメチル基であるものが好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、又は上記式 (a) で示される基のうち、 R^4 がメチル基であるものである。

[0053] 上記式 (1) 中の R^3 は、上記式 (a) で示される基である。式 (a) で示される基として、具体的には、上記 R^2 で例示した式 (a) で示される基と同様のものを例示することができる。 R^3 としては、これらの中でも、上記式 (a) で示される基のうち、 R^4 がメチル基であるものが好ましい。

[0054] 上記式 (1) 中の R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1~20 の 1 価炭化水素基であり、好ましくは、置換基を有していてもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい 1 価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい 1 価芳香族炭化水素基 (芳香族ヘテロ環を含む) が挙げられ、より好ましくは、置換基を有していてもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい 1 価芳香族炭化水素基、特に好ましくは、置換基を有していてもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基である。

[0055] 置換基を有していてもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ブロモプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数 1~20、好ましくは炭素数 1~12、更に好ましくは炭素数 1~6 のものである。

[0056] 置換基を有していてもよい 1 価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数 2~20、好ましくは炭素数 2~12、更に好ましくは炭素数 2~6 のものである。

[0057] 置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラキル基、 α, α, α -トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハロゲン置換アリール基などの、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~12、更に好ましくは炭素数6のものである。

[0058] R^4 としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

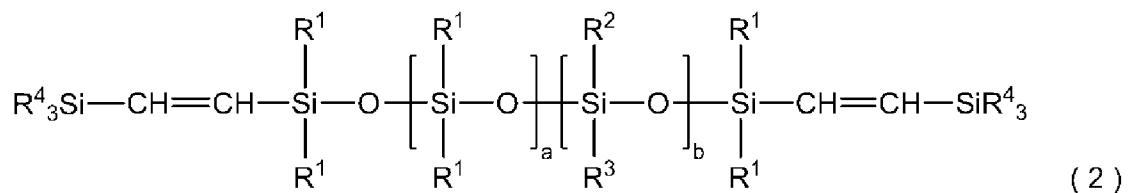
[0059] a は1~2,000の整数、好ましくは10~1,800の整数、より好ましくは20~1,500の整数である。 a が2,000を超えると高粘度となり、取り扱い性が困難となる。 b は0~1,999の整数、好ましくは0~1,000の整数、より好ましくは0~100の整数である。 b が1,999を超えると高粘度となり、取り扱い性が困難となる。

なお、各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

[0060] 末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物

部分構造として上記式(1)で示される単位を少なくとも1つ有し、直鎖状及び分岐鎖状のいずれかであるオルガノポリシロキサン化合物としては、下記一般式(2)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を挙げることができる。

[化33]



(式中、 $R^1 \sim R^4$, a , b は上記と同じであり、 a , b 及び R^2 あるいは R^3 として含まれる式(a)中の x の合計は1~2,000の整数である。)

[0061] このような末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物であれば、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用した場合、ビニル基上に置換されたトリオルガノシリル基の置換基効果による硬化反応速度の

制御や組成物の特性向上等が一層期待される。

[0062] 上記式(2)中の R^1 は、上述した式(1)の R^1 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

上記式(2)中の R^2 は、上述した式(1)の R^2 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基、又は上記式(a)で示される基のうち、 R^4 がメチル基であるものが好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、又は上記式(a)で示される基のうち、 R^4 がメチル基であるものである。

[0063] 上記式(2)中の R^3 は、上述した式(1)の R^3 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、上記式(a)で示される基のうち、 R^4 がメチル基であるものが好ましい。

上記式(2)中の R^4 は、上述した式(1)の R^4 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

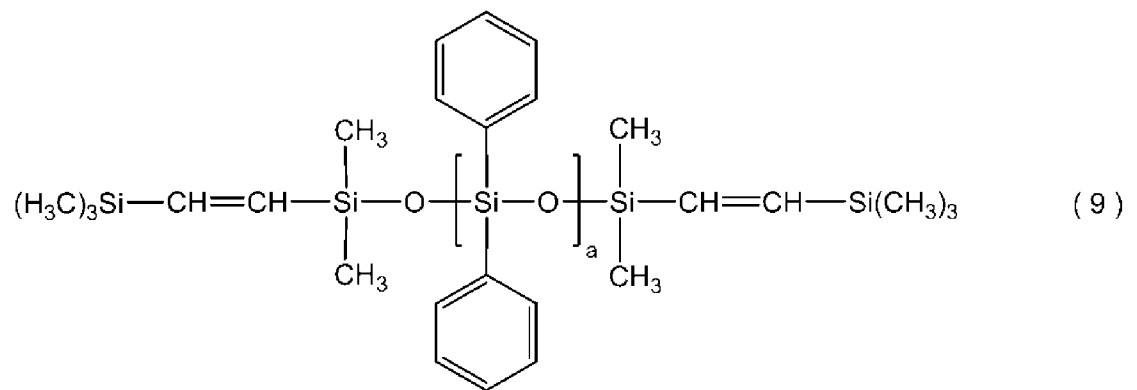
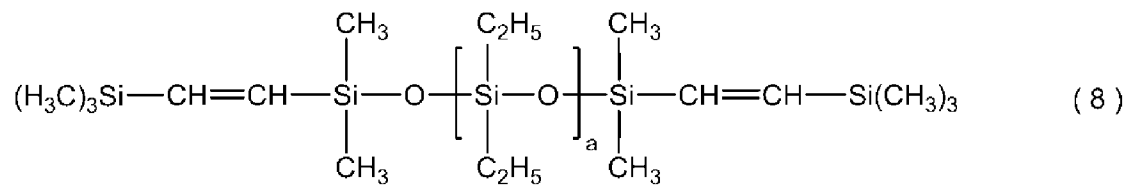
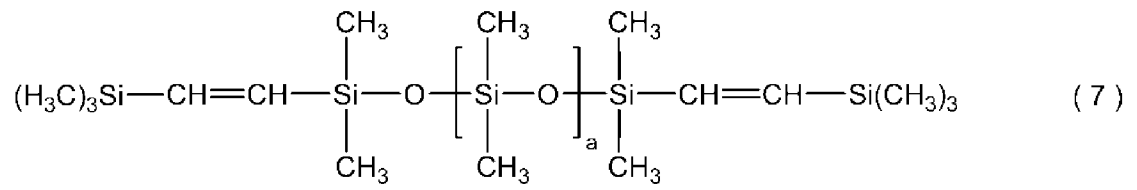
上記式(2)中のa, bは、上述した式(1)のa, bと同じである。

また、式(2)において、a, b及び R^2 あるいは R^3 として含まれる式(a)中のxの合計は1~2, 000の整数、好ましくは10~1, 800の整数、より好ましくは20~1, 500の整数である。a, b及びxの合計が2, 000を超えると高粘度となり、取り扱い性が困難となる。

なお、各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

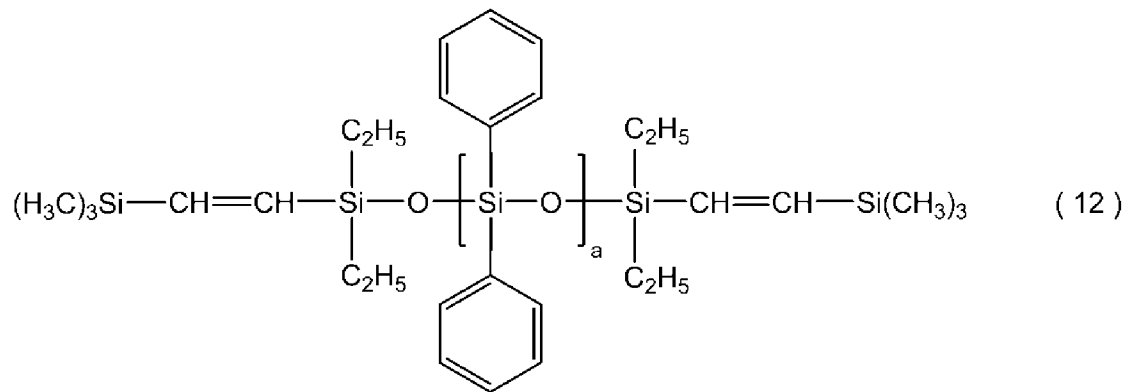
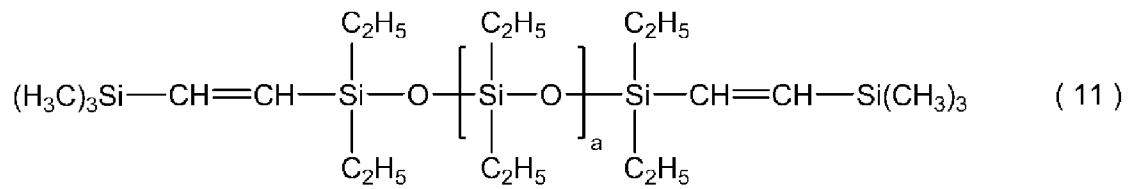
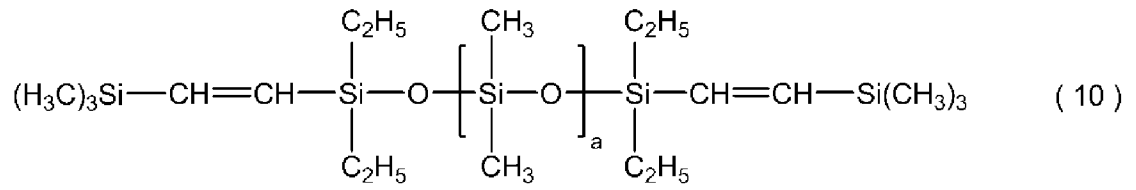
[0064] 式(2)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[化34]



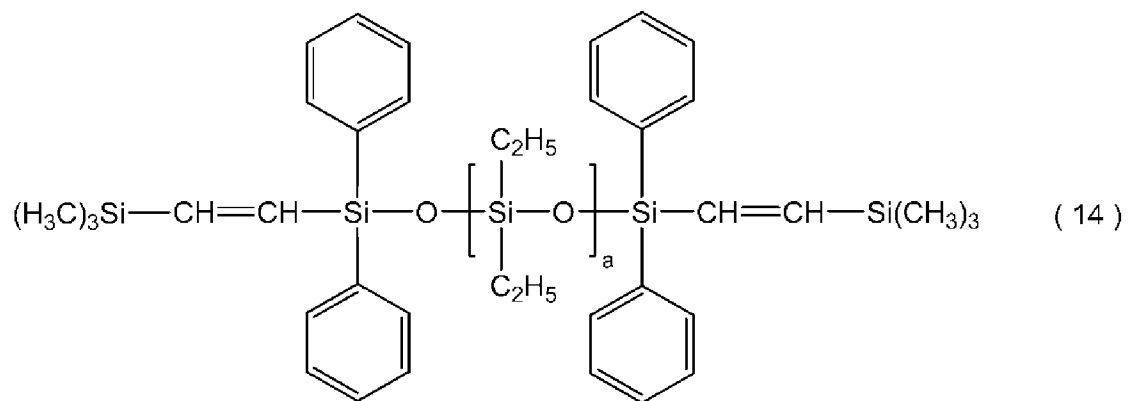
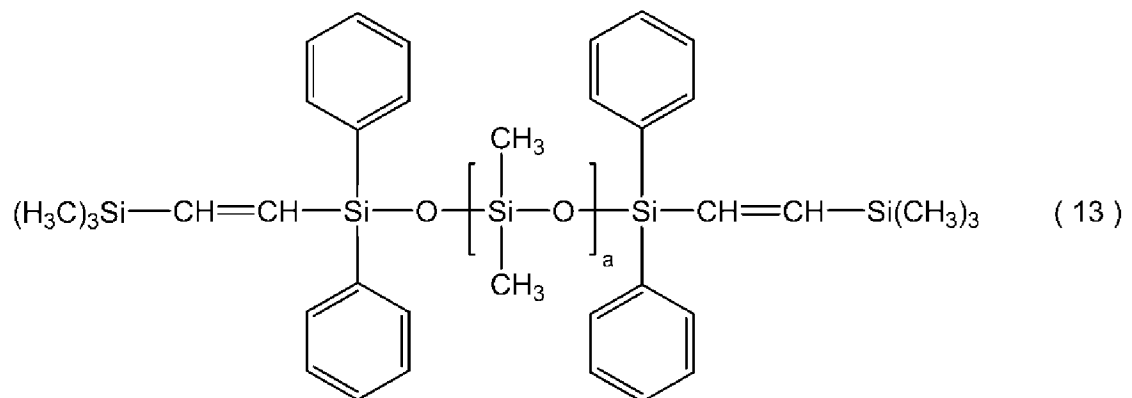
[0065]

[化35]

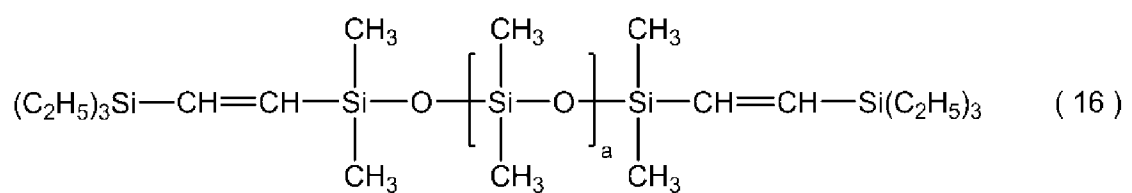
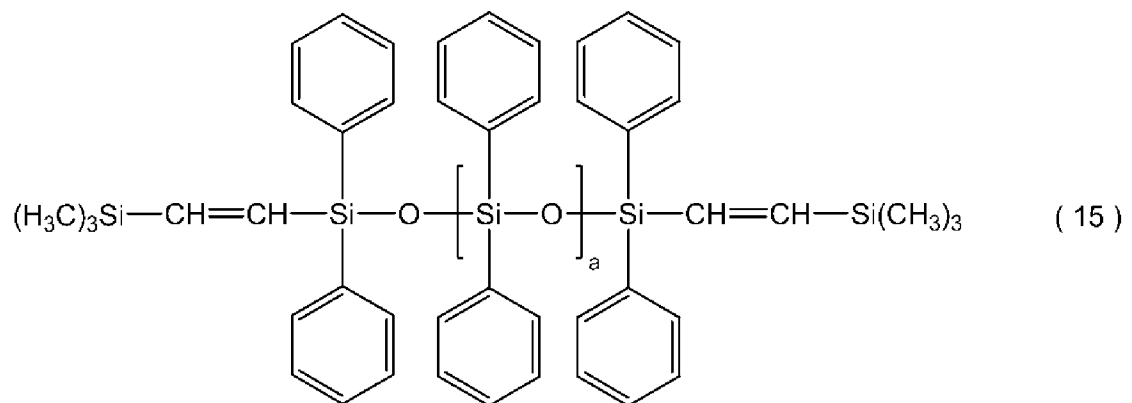


[0066]

[化36]

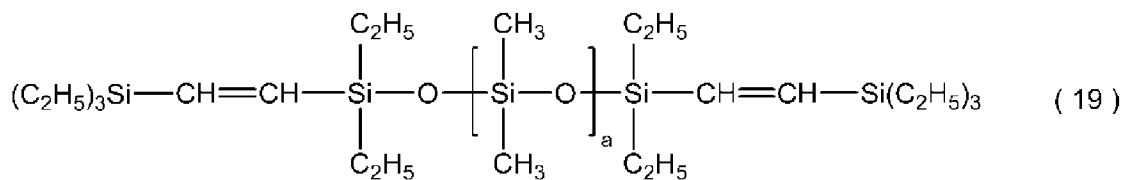
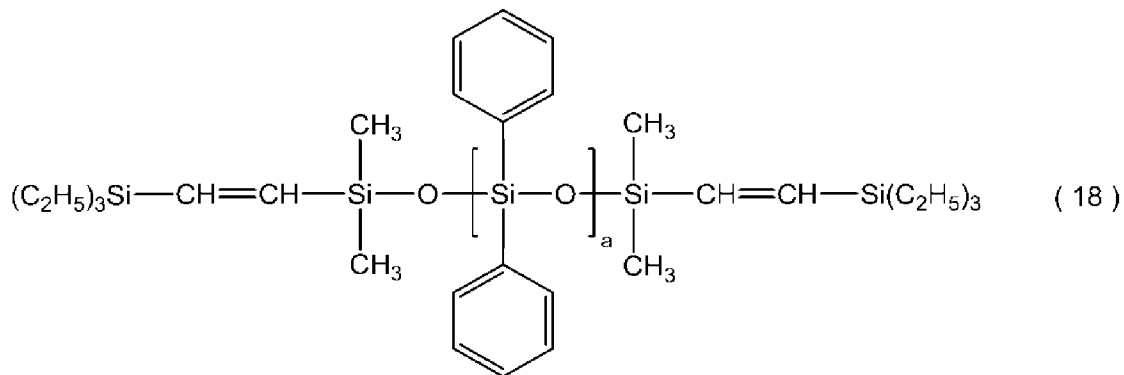
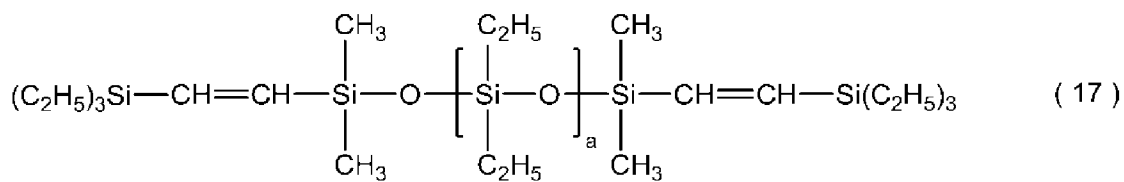


[0067] [化37]

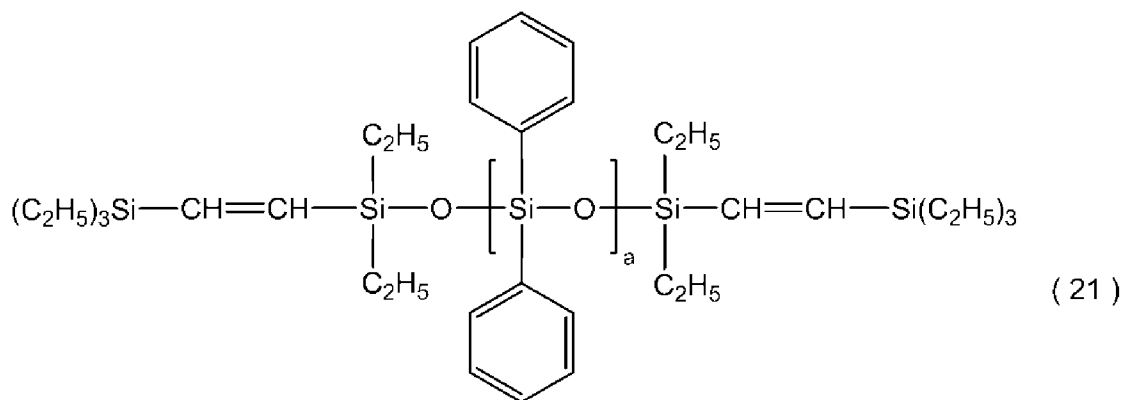
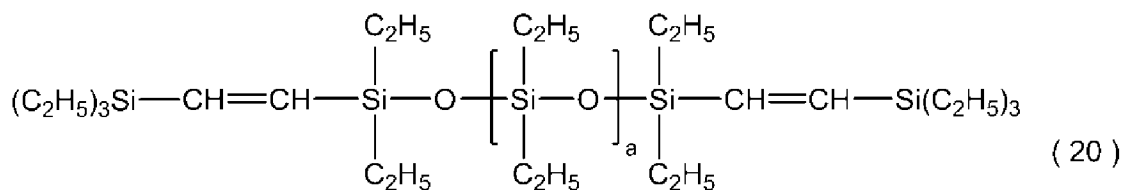


[0068]

[化38]

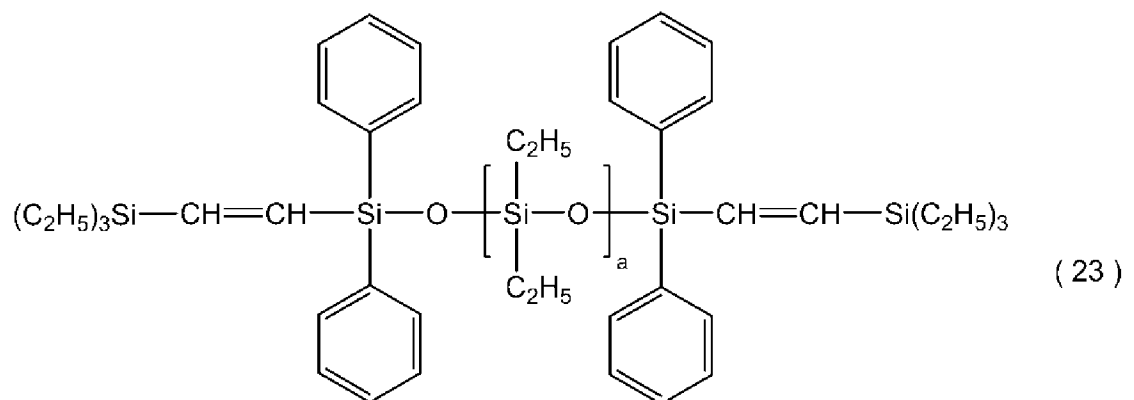
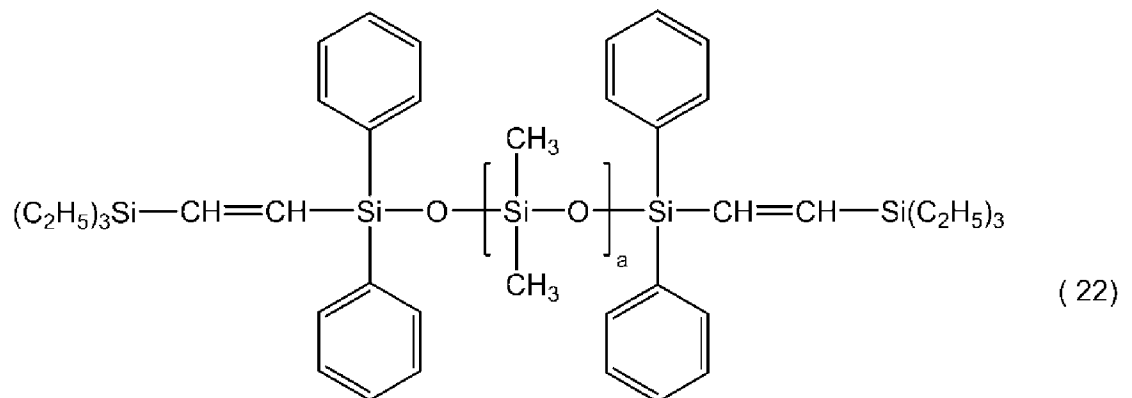


[0069] [化39]

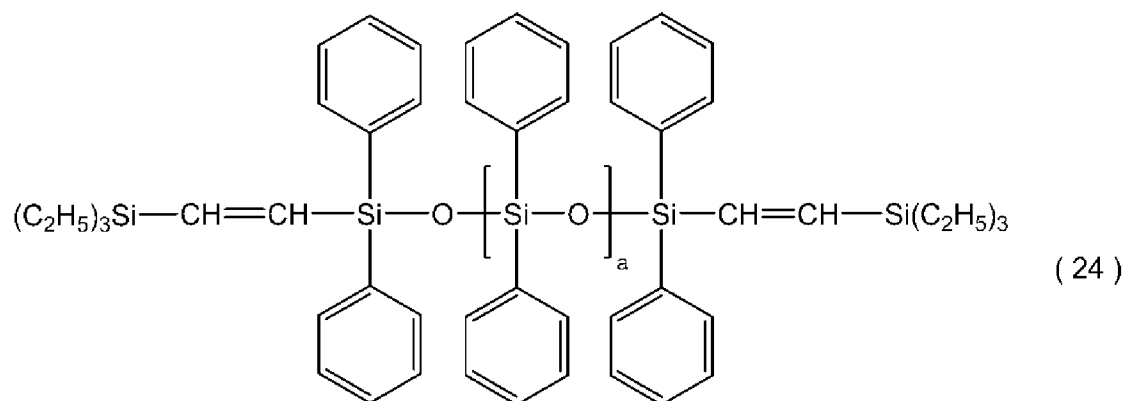


[0070]

[化40]

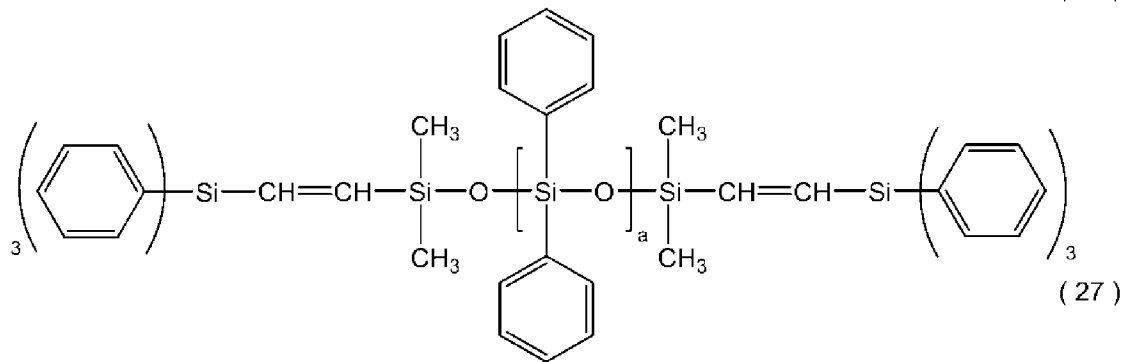
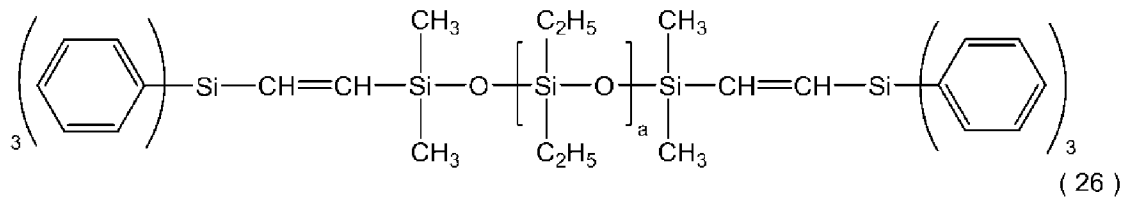
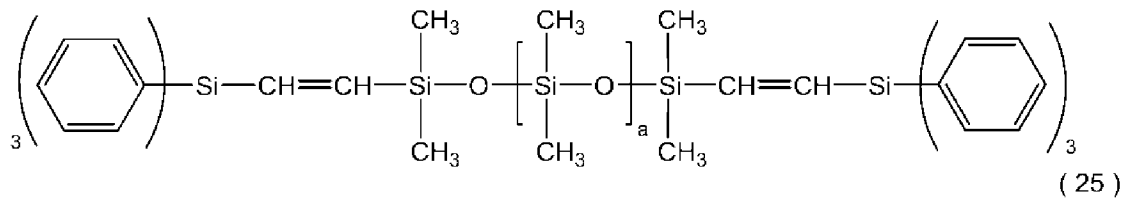


[0071] [化41]

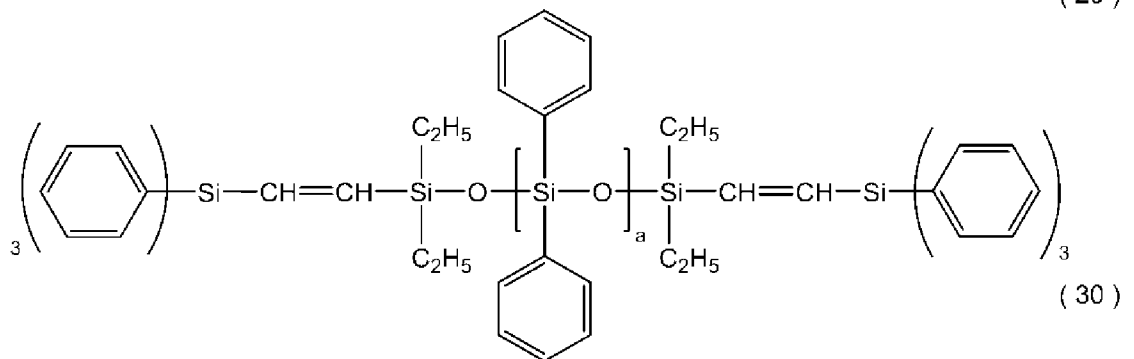
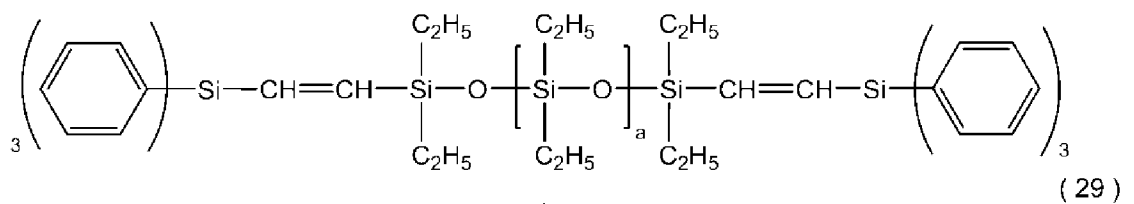
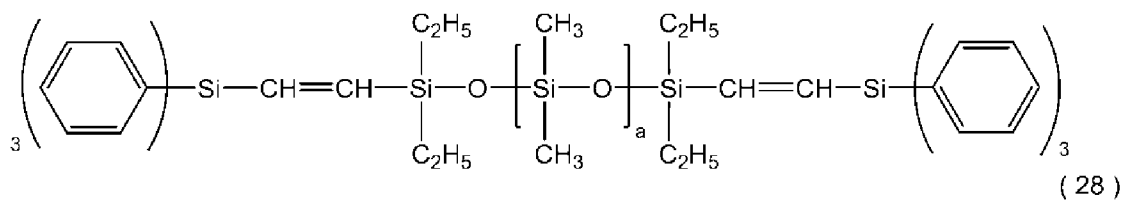


[0072]

[化42]

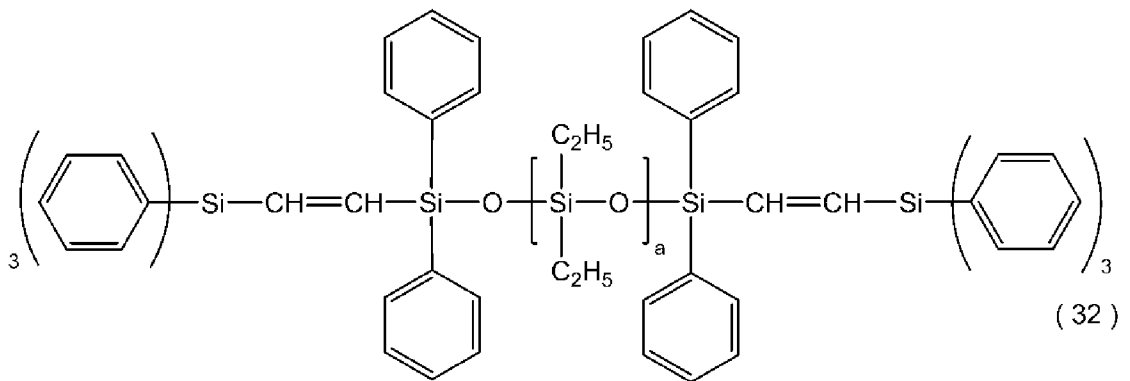
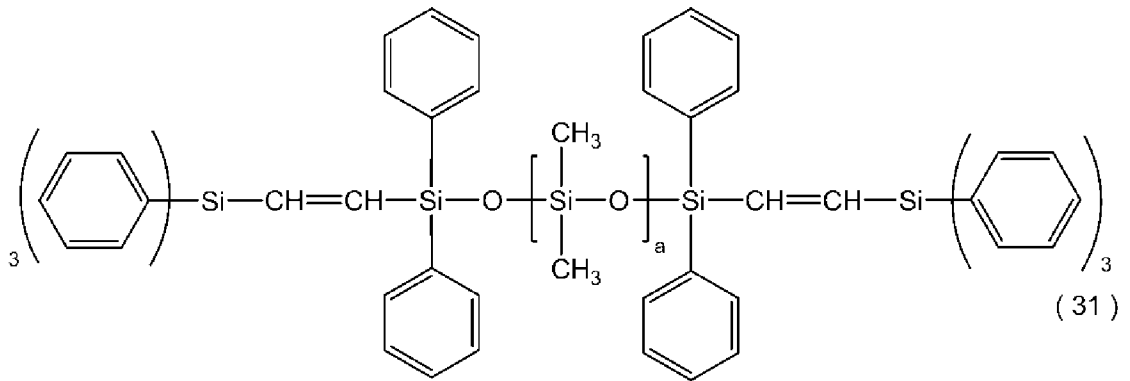


[0073] [化43]

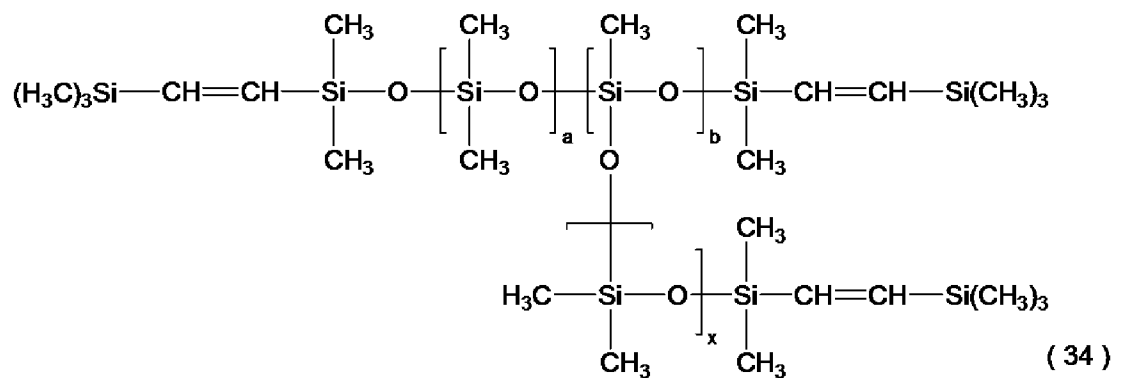
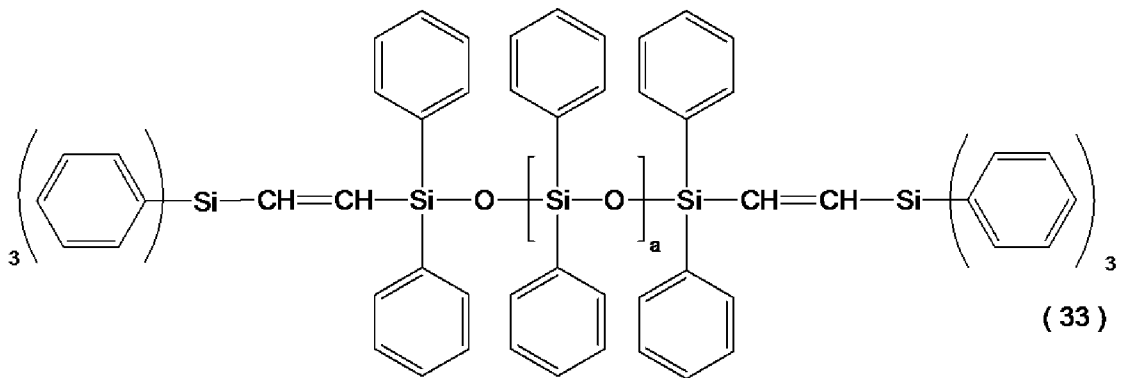


[0074]

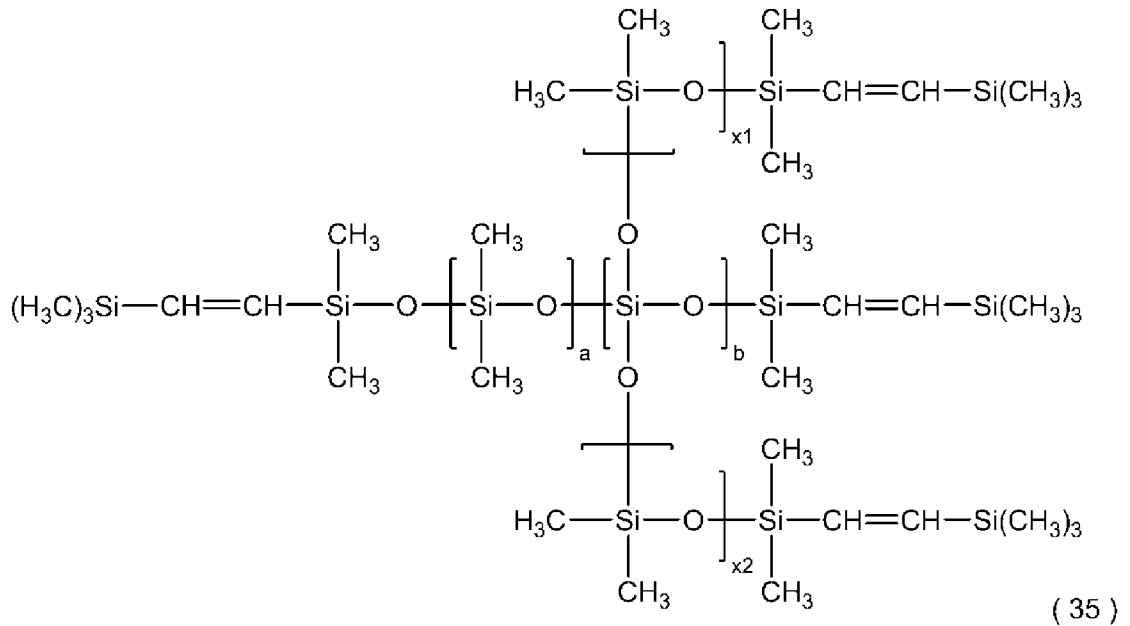
[化44]



[0075] [化45]



[0076] [化46]



(式中、aは1～2，000の整数を示し、bは0～1，999の整数を示し、x，x1，x2は0～1，998の整数を示し、かつa，b，x，x1及びx2の合計はそれぞれ1～2，000の整数を示す。)

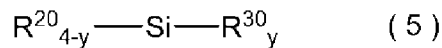
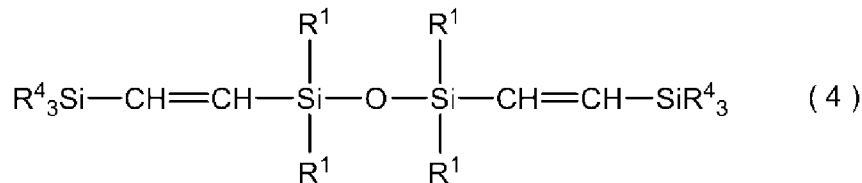
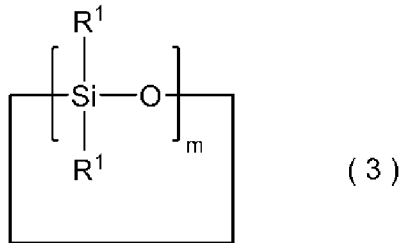
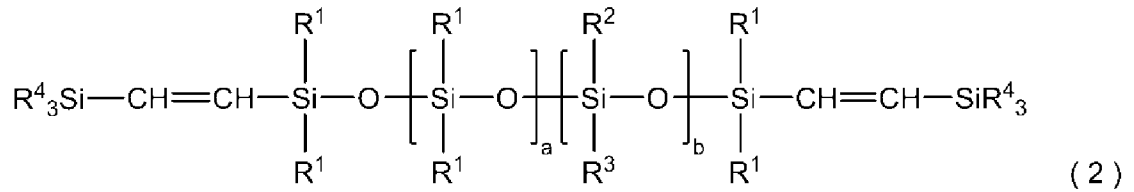
[0077] また、この末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の粘度は特に限定されるものではないが、25℃における粘度が10～1,000,000 mPa・sであることが好ましく、100～100,000 mPa・sであることがより好ましい。なお、本発明において、粘度は回転粘度計により測定することができる。

[0078] 本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物は、例えば、下記に示す末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の製造方法により調製することができる。

[0079] 末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の製造方法

本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物(2)は、酸性又は塩基性触媒存在下、下記一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(4)で表される化合物又は下記一般式(5)で表される化合物との平衡化反応により製造する。

[化47]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 a 、 b は上記と同じである。 R^{20} 、 R^{30} については後述する。 m は3～20の整数を示し、 y は3又は4を示す。)

[0080] このような本発明の製造方法によれば、上記式(2)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を製造することができ、更に上記式(3)で表される環状オルガノシロキサン化合物と、上記式(4)で表される末端ビニレン基含有オルガノジシロキサン化合物又は上記式(5)で表されるオルガノシロキサン化合物とのモル比を変化させることによる重合度の調整が容易であり、生産性にも優れる。

[0081] 本発明の主原料としては、上記式(3)で表される環状オルガノシロキサン化合物が挙げられる。

上記式(3)中の R^1 は、上述した式(1)及び(2)の R^1 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

また、 m は3～20の整数、好ましくは3～15の整数、より好ましくは3～10の整数である。

[0082] 上記式(3)で表される環状オルガノシロキサン化合物の具体例として、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

[0083] 本発明の末端原料としては、上記式(4)で表される末端ビニレン基含有オルガノジシロキサン化合物が挙げられる。

上記式(4)中の R^1 は、上述した式(1)及び(2)の R^1 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

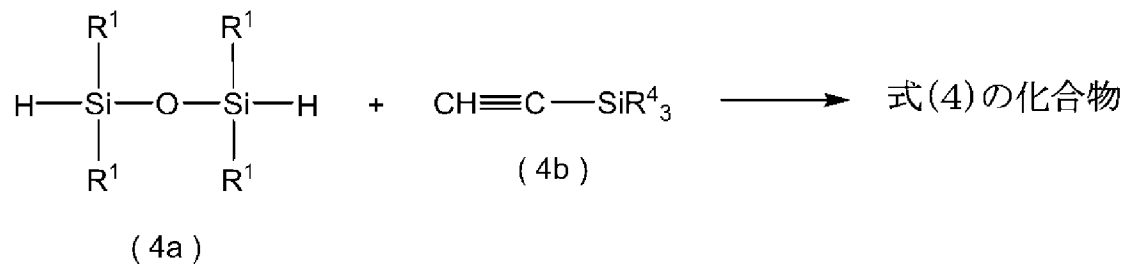
[0084] 上記式(4)中の R^4 は、上述した式(1)及び(2)の R^4 と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

[0085] 上記式(4)で表される末端ビニレン基含有オルガノジシロキサン化合物の具体例として、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン、1,1,3,3-テトラエチル-1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス[2-(トリエチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン、1,1,3,3-テトラエチル-1,3-ビス[2-(トリエチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス[2-(トリエチルシ

リル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス [2 - (トリフェニルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラエチル - 1, 3 - ビス [2 - (トリフェニルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラフェニル - 1, 3 - ビス [2 - (トリフェニルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサン等が挙げられる。

[0086] なお、上記式 (4) の化合物は、下記式 (4 a) と式 (4 b) とのヒドロシリル化反応によって製造することができる。

[化48]



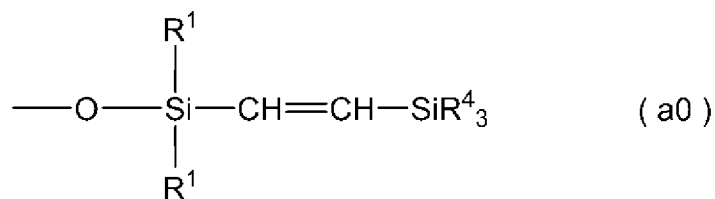
(式中、R¹、R⁴は上記と同じである。)

この場合、上記ヒドロシリル化反応は、常法によって行なうことができる。

[0087] 本発明の末端及び分岐鎖を構成する原料としては、上記式 (5) で表されるオルガノシロキサン化合物が挙げられる。

上記式 (5) 中の R²⁰は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基、又は下記一般式 (a0)

[化49]



(式中、R¹、R⁴は上記と同じである。)

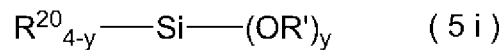
[0088] R²⁰の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基としては、上述した式 (1) 及び (2) の R²と同様のものを例示することができ、こ

れらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、フェニル基、又は上記式 (a 0) で示される基のうち、R⁴がメチル基であるものが好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、又は上記式 (a 0) で示される基のうち、R⁴がメチル基であるものである。

上記式 (5) 中のR³⁰は、上記式 (a 0) であり、そのうちR⁴がメチル基のものが好ましい。

この式 (5) の化合物は、上記式 (4) の化合物と、下記式 (5 i) の化合物との反応によって得ることができる。

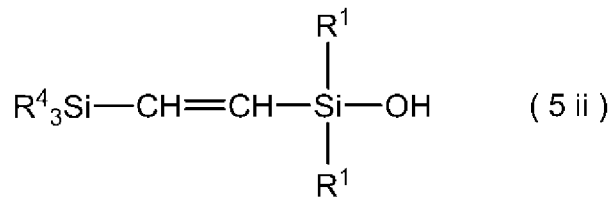
[化50]



(式中、R²⁰は上記と同じである。yは3又は4であり、R^yは炭素数1～4のアルコキシ基である、)

この場合、反応はメタノール等のアルコールの存在下、0～25℃程度の温度下に濃硫酸を加え、式 (4) の化合物から下記式 (5 i i)

[化51]

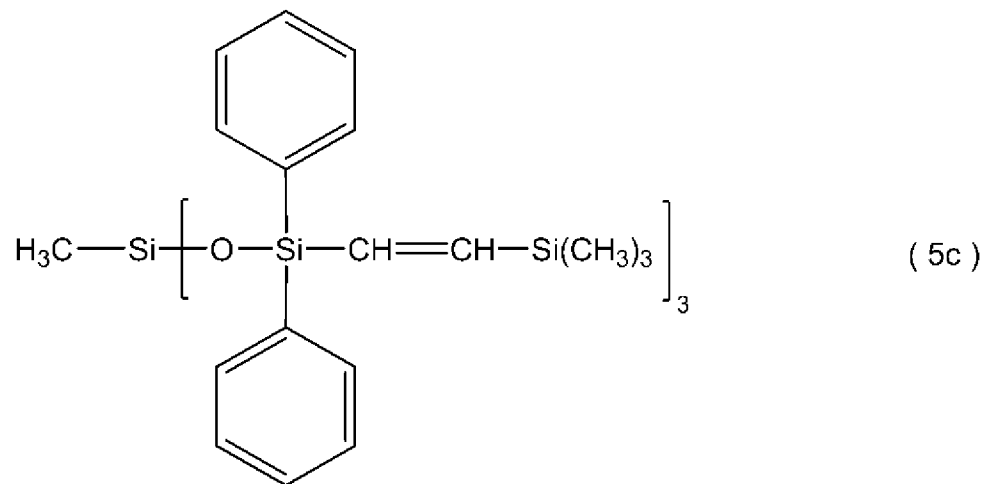
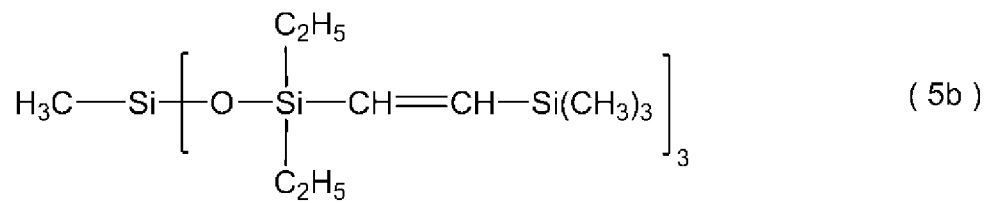
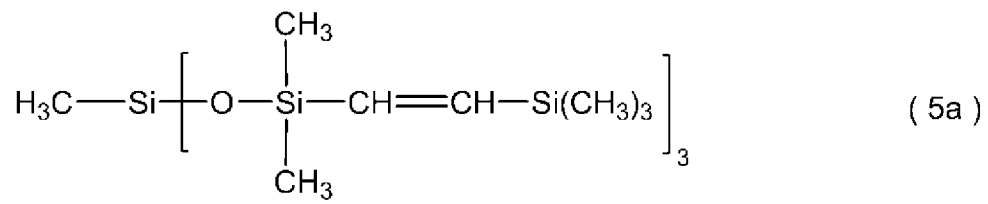


(式中、R¹、R⁴は上記と同じである。)

を生成する反応と、式 (5 i) のアルコキシシランの加水分解反応、式 (5 i i) の化合物との脱水、脱アルコールを伴う縮合反応によって、式 (5) の化合物を得ることができる。

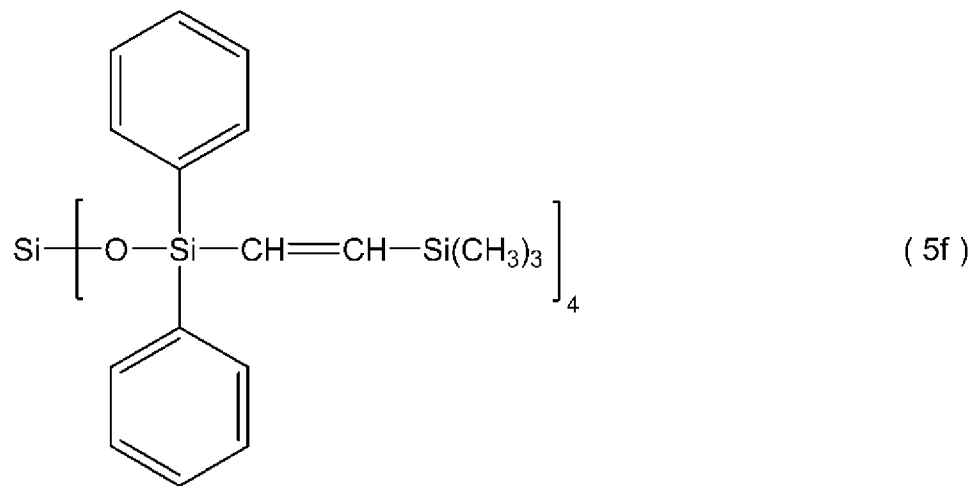
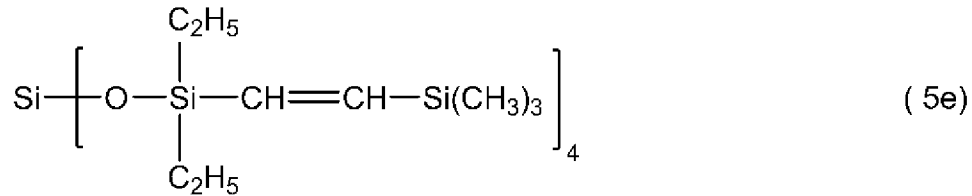
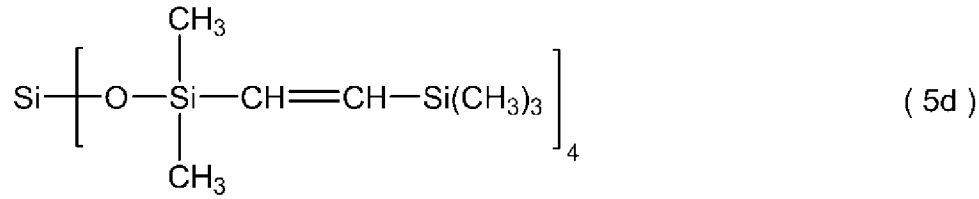
[0089] 上記式 (5) で表されるオルガノシロキサン化合物の具体例として、下記に示すもの等が挙げられる。

[化52]



[0090]

[化53]



[0091] 原料の前記式(3)で表される環状オルガノシロキサン化合物と、前記式(4)で表される末端ビニレン基含有オルガノジシロキサン化合物又は前記式(5)で表されるオルガノシロキサン化合物の使用量(割合)は、上述したように設計する式(2)で表される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の重合度に応じ、任意に選択することができる。

[0092] 本発明の製造方法は、末端原料として、前記式(4)で表される末端ビニレン基含有オルガノジシロキサン化合物又は前記式(5)で表されるオルガノシロキサン化合物を用い、これを前記式(3)で表される環状オルガノシロキサン化合物とともに、酸性又は塩基性触媒を共存させることを除けば、それ自体公知の平衡化反応により行なわれる。平衡化反応は、例えば、10～180℃で、溶剤を使わずに行なうことも可能であり、また、トルエンや

キシレン等の適当な溶剤を用いて行なってもよい。

[0093] 酸性触媒としては、硫酸、又はトリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられ、塩基性触媒としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、カリウムシリコネート、ナトリウムシリコネート等が挙げられる。これらの触媒を用いることにより、平衡化反応を安定して進行させることができる。

[0094] 一般的に、触媒として硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を用いる場合には、比較的低温、例えば、 $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ で30分間～12時間、特に1時間～8時間平衡化反応が行なわれ、酸性触媒は全原料のオルガノシロキサン化合物に対し、 $1,000\sim 100,000\text{ppm}$ 、好ましくは、 $10,000\sim 100,000\text{ppm}$ の質量割合で使用される。

[0095] 一方、触媒として水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、カリウムシリコネート、ナトリウムシリコネート等の塩基性触媒を用いる場合には、比較的高温、例えば $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ で1時間～24時間、特に2時間～12時間平衡化反応が行なわれ、塩基性触媒は全原料のオルガノシロキサン化合物に対し、水酸化物として $1\sim 1,000\text{ppm}$ 、好ましくは $10\sim 500\text{ppm}$ の質量割合で使用される。

[0096] 反応終了後は、触媒の中和及びろ過を行い、次いで、ろ液を蒸留等の精製に供することによって、目的とする末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を得ることができる。

[0097] 本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の製造方法によれば、典型的な一例として、生成する末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の分子組成が $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位 $0.05\sim 99.90$ モル%、 $\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{2/2}$ 単位 $0\sim 99.85$ モル%、 $\text{R}^4_3\text{SiHC}=\text{CH}(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位 $0.1\sim 66.67$ モル%（式中、 $\text{R}^1\sim \text{R}^4$ は上記と同じである。）からなり、これらのシロキサン単位で、合計が 100 モル%となるように、前記式（3）で表される環状オルガノシロキサン化合物、前記式（4）で表される末端ビニレン基含有オルガノジシロキサン化合物又は前記式（5）で表

されるオルガノシロキサン化合物の量を選択することによって、そのような分子組成を有する前記式(2)で表される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を得ることができる。

[0098] このような分子構造を有する末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして使用することで、硬化反応速度の制御や組成物の特性向上等が期待される。

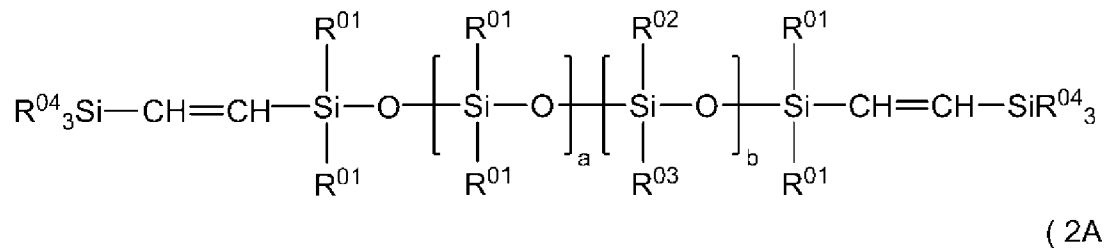
[0099] また、上記製造方法は、目的の重合度を有する末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を容易に製造できる点で有用である。

[0100] 本発明に係る末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物は、これを付加硬化型シリコーン組成物の主材として用いることができる。

本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物を用いた付加硬化型シリコーン組成物は、

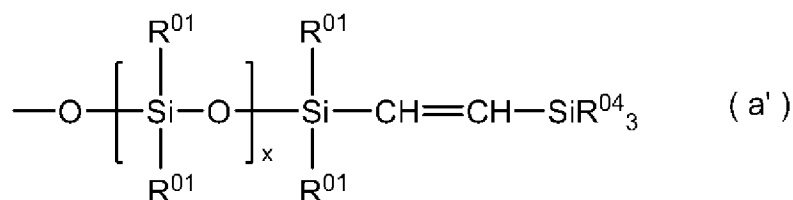
(A) 下記一般式(2A)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物：100質量部、

[化54]



[式中、 R^{01} は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^{01} は同一であっても異なってもよい。 R^{02} は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a')

[化55]



で示される基を表し、それぞれの R^{02} は同一であっても異なってもよい。 x は0～1, 998の整数を示す。 R^{03} は上記式(a')で示される基を表し、それぞれの R^{03} は同一であっても異なってもよい。 R^{04} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^{04} は同一であっても異なってもよい。 a は1～2, 000の整数を示し、 b は0～1, 999の整数を示し、かつ a 、 b 及び x の合計は1～2, 000の整数を示す。]

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(即ちSiH基)を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン化合物:(A)成分中の脂肪族不飽和炭化水素基の個数の合計に対する(B)成分中のSiH基の個数が0.5～5となる量、

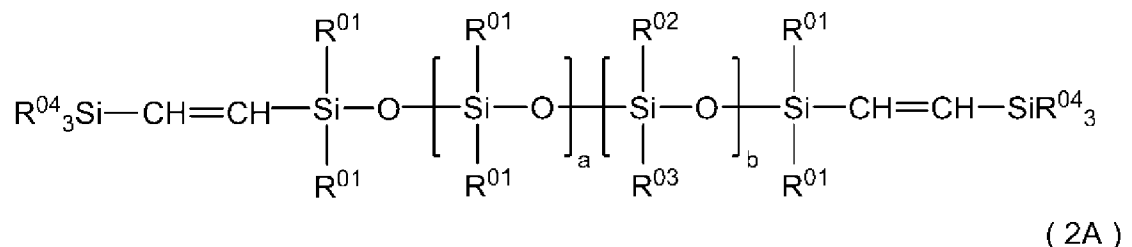
(C) ヒドロシリル化触媒:有効量

を必須成分とし、好ましくは

(D) アセチレン化合物、窒素化合物、有機リン化合物、オキシム化合物及び有機クロロ化合物からなる群より選択される1種以上の制御剤:有効量
を含有するものである。

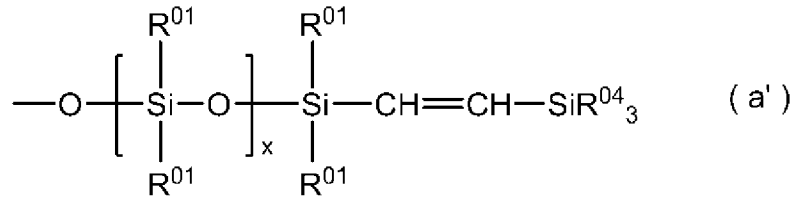
[0101] (A)成分は本組成物のベースポリマーであり、下記一般式(2A)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物である。

[化56]



[式中、 R^{01} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^{01} は同一であっても異なってもよい。 R^{02} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a')

[化57]



で示される基を表し、それぞれのR⁰²は同一であっても異なってもよい。xは0～1, 998の整数を示す。R⁰³は上記式(a')で示される基を表し、それぞれのR⁰³は同一であっても異なってもよい。R⁰⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁰⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2, 000の整数を示し、bは0～1, 999の整数を示し、かつa、b及びxの合計は1～2, 000の整数を示す。]

[0102] このオルガノポリシロキサン化合物は、トリオルガノシリル基で置換されたビニル基を末端ケイ素原子上に有することを特徴とするものである。このようなオルガノポリシロキサン化合物であれば、付加硬化型シリコーン組成物のベースポリマーとして適用した場合、ビニル基上に置換されたトリオルガノシリル基の置換基効果により優れた保存性や耐熱性が発現する。

[0103] 上記式(2A)中のR⁰¹は、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基であり、好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基(芳香族ヘテロ環を含む)が挙げられ、より好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基、特に好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基である。

[0104] 置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル

基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ブromoプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数1~6のものである。

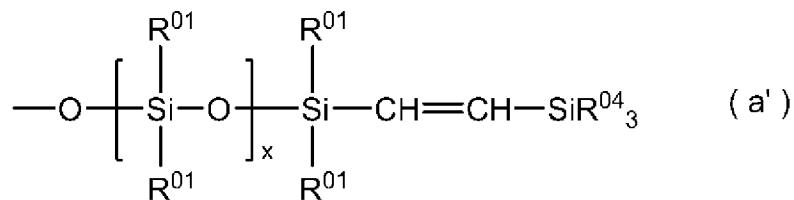
[0105] 置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~12、更に好ましくは炭素数2~6のものである。

[0106] 置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラキル基、 α , α , α -トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハロゲン置換アリール基などの、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~12、更に好ましくは炭素数6のものである。

[0107] R^{01} としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0108] 上記式(2A)中の R^{02} は、置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a')

[化58]



(式中、 R^{01} 、 R^{04} は上記と同じである。 x は0~1, 998の整数、好ましくは0~1, 800の整数、より好ましくは0~1, 500の整数を示す。

)

で示される基であり、好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化

水素基、置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基（芳香族ヘテロ環を含む）、式（a'）で示される基が挙げられ、より好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基、式（a'）で示される基、特に好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、式（a'）で示される基である。

[0109] 置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ブロモプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数1~6のものである。

[0110] 置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~12、更に好ましくは炭素数2~6のものである。

[0111] 置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基、 α , α , α -トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハロゲン置換アリール基などの、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~12、更に好ましくは炭素数6のものである。

[0112] R⁰²としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、フェニル基、又は式（a'）で示される基のうち、R⁰⁴がメチル基であるものが好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、又は式（a'）で示される基のうち、R⁰⁴がメチル基であり、特に好

ましくはメチル基、又は式 (a ') で示される基のうち、R⁰⁴がメチル基であるものである。

[0113] 上記式 (2 A) 中のR⁰³は、上記式 (a ') で示される基である。R⁰³としては、これらの中でも、上記式 (a ') で示される基のうち、R⁰⁴がメチル基であるものが好ましい。

[0114] 上記式 (2 A) 中のR⁰⁴は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価炭化水素基であり、好ましくは置換基を有してもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価芳香族炭化水素基 (芳香族ヘテロ環を含む) が挙げられ、より好ましくは置換基を有してもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価芳香族炭化水素基、特に好ましくは置換基を有してもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基である。

[0115] 置換基を有してもよい 1 価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ブromoproピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数 1 ~ 2 0、好ましくは炭素数 1 ~ 1 2、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6 のものである。

[0116] 置換基を有してもよい 1 価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数 2 ~ 2 0、好ましくは炭素数 2 ~ 1 2、更に好ましくは炭素数 2 ~ 6 のものである。

[0117] 置換基を有してもよい 1 価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラールキル基、 α , α , α -トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハ

ロゲン置換アリール基などの、炭素数6～20、好ましくは炭素数6～12、更に好ましくは炭素数6のものである。

[0118] R^{04} としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0119] 上記式(2A)中、 a は1～2, 000の整数、好ましくは10～1, 800の整数、より好ましくは20～1, 500の整数である。 a が2, 000を超えると高粘度となり、取り扱い性が困難となる。 b は0～1, 999の整数、好ましくは0～1, 000の整数、より好ましくは0～100の整数である。 b が1, 999を超えると高粘度となり、取り扱い性が困難となる。 a 、 b 及び R^{02} あるいは R^{03} として含まれる式(a')中の x の合計は1～2, 000の整数、好ましくは10～1, 800の整数、より好ましくは20～1, 500の整数である。また、 a 、 b 及び R^{02} あるいは R^{03} として含まれる式(a')中の x の合計は1～2, 000の整数、好ましくは10～1, 800の整数、より好ましくは20～1, 500の整数である。 a 、 b 及び x の合計が2, 000を超えると高粘度となり、取り扱い性が困難となる。なお、各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

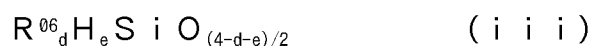
[0120] 式(2A)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の具体例としては、例えば前記式(7)～(9)のものが挙げられる。

[0121] (B)成分は本組成物の架橋剤であり、ケイ素原子に結合した水素原子(即ちSiH基)を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上、特に3～100個、更には3～20個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。該オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、分子中のSiH基が、上述した(A)成分と後述する白金族金属触媒の存在下に付加反応し、架橋構造を形成できるものであればよい。該オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、上記性質を有するものであればその分子構造は特に限定されず、直鎖状、分岐鎖状、環状、一部分岐又は環状構造を有する直鎖状等が挙げられる。好ましくは直鎖状、環状である。

[0122] 該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、25℃の動粘度1.0～1,000 mm²/s、好ましくは10～100 mm²/sを有するのがよい。該動粘度が上記下限値未満では組成物の物理的特性が低下する場合があります、上記上限値超では組成物の伸展性が乏しいものとなる場合がある。本発明において、動粘度はウベローデ型オストワルド粘度計により測定した25℃における値である。

[0123] 該オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子に結合した有機基としては、脂肪族不飽和炭化水素基以外の1価炭化水素基が挙げられる。特には、炭素数1～20、好ましくは1～12の、非置換又は置換の1価炭化水素基である。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基等のアラルキル基、これらの水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等、及び、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のエポキシ環含有有機基（グリシジル基又はグリシジルオキシ基置換アルキル基）が挙げられる。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1種単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

[0124] 上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、例えば、下記平均組成式(iii)で表される。



式中、R⁰⁶は、互いに独立に、脂肪族不飽和炭化水素基を除く、炭素数1～20、好ましくは1～12の、非置換又は置換の1価炭化水素基であり、上述した有機基が挙げられる。dは0.7～2.1、好ましくは0.8～2.05の正数であり、eは0.001～1.0、好ましくは0.005～1.0の正数であり、かつd+eが0.8～3.0、好ましくは1.0～2.5を満たす数である。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンの重量平均

子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量）は、好ましくは100～30,000、更に好ましくは500～10,000である。該オルガノヒドロジェンポリシロキサンの構造は特に制限されるものでなく、直鎖状、分岐鎖状、環状、一部分岐又は環状構造を有する直鎖状であってよい。

[0125] (B) オルガノヒドロジェンポリシロキサンの量は、(A) 成分中の脂肪族不飽和炭化水素基の個数の合計に対する(B) 成分中のSiH基の個数が0.5～5、好ましくは0.8～3となる量が好ましく、より好ましくは1～2となる量である。(B) 成分の量が上記下限値未満では付加反応が十分に進行せず、架橋が不十分となるおそれがある。また、上記上限値超では、架橋構造が不均一となったり、組成物の保存性が著しく悪化するおそれがある。

[0126] (C) 成分はヒドロシリル化触媒であり、上述した付加反応を促進するために機能する。ヒドロシリル化触媒は、付加反応に用いられる従来公知のものを使用することができる。例えば白金系、パラジウム系、ロジウム系の触媒が挙げられるが、中でも比較的入手し易い白金又は白金化合物が好ましい。例えば、白金の単体、白金黒、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金配位化合物等が挙げられる。ヒドロシリル化触媒は1種単独でも2種以上を組み合わせ使用してもよい

(C) 成分の配合量は触媒としての有効量、即ち、付加反応を促進して本発明の組成物を硬化させるために必要な有効量であればよい。特に、(A) 成分に対し、白金族金属原子に換算した質量基準で0.1～500ppm、より好ましくは1～200ppmである。触媒の量が上記下限値より小さいと触媒としての効果が得られないおそれがある。また、上記上限値を超えても触媒効果が増大することはない、不経済であるため好ましくない。

[0127] (D) 成分は制御剤であり、室温でのヒドロシリル化反応の進行を抑え、シェルフライフ、ポットライフを延長させるために機能する。該制御剤は、付加硬化型シリコーン組成物に使用される従来公知の制御剤を使用すること

ができる。例えば、アセチレンアルコール類（例えば、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール）等のアセチレン化合物、トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等の各種窒素化合物、トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物等が挙げられる。

[0128] (D) 成分の量は、(A) 成分100質量部に対して0.05~0.6質量部、好ましくは0.1~0.5質量部である。制御剤の量が上記下限値未満では、所望とする十分なシェルライフ、ポットライフが得られないおそれがあり、また、上記上限値超ではシリコン組成物の硬化性が低下するおそれがある。制御剤は、シリコン組成物への分散性をよくするために、トルエン等で希釈して使用してもよい。

[0129] 本発明のシリコン組成物は、更に(E)成分の金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機充填剤を含有することができる。

[0130] (E)成分の無機充填剤は、本発明の組成物に熱伝導性や耐熱性、補強性や導電性といった種々特性を付与するためのものであり、金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料からなるものが好ましく、例えば、アルミニウム、銀、銅、金属ケイ素、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化セリウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、ダイヤモンド、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェンなどが挙げられ、組成物に熱伝導性を付与するためにはアルミニウム、アルミナ、酸化亜鉛、窒化ホウ素の使用が好ましく、耐熱性を付与するためには酸化セリウム、水酸化セリウム、酸化鉄の使用が好ましく、補強性を付与するためには二酸化ケイ素の使用が好ましく、導電性を付与するためには銀、銅の使用が好ましい。

[0131] 無機充填剤の平均粒径は、100 μ mより大きいと得られる組成物が不均一となるおそれがあるため、100 μ m以下の範囲、好ましくは40 μ m以

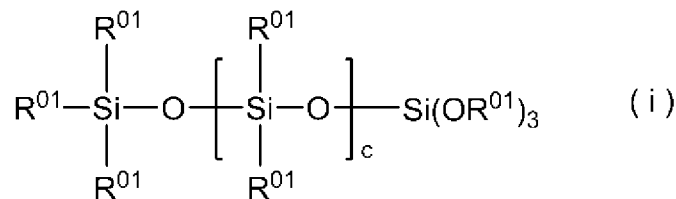
下の範囲がよい。なお、平均粒径は、例えば、レーザー光回折法による粒度分布測定における質量平均値（又はメジアン径）として求めることができる。

また、無機充填剤の形状は、球状、不定形状、針状、板状など、特に限定されるものではない。

[0132] これら（E）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して2,000質量部より多いと高粘度となって取り扱い性に困難が生じることがあり、また均一な組成物とならない場合もあるため、2,000質量部以下の範囲、好ましくは1,500質量部以下の範囲とするのがよい。なお、配合する場合は、0.1質量部以上、特に1.0質量部以上であることが好ましい。

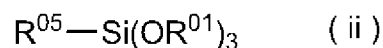
[0133] 本発明のシリコン組成物は、更に下記一般式（i）で示される（F）成分の加水分解性オルガノポリシロキサン化合物、及び下記一般式（ii）で示される（G）成分の加水分解性オルガノシラン化合物のいずれか又は両方を含むことができる。

[化59]



〔式中、R⁰¹は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁰¹は同一であっても異なってもよい。cは5～100の整数を示す。〕

[化60]



〔式中、R⁰¹は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁰¹は同一であっても異なってもよい。R⁰⁵は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表す。〕

[0134] （F）成分の加水分解性オルガノポリシロキサン化合物及び（G）成分の

加水分解性オルガノシラン化合物は、無機充填剤の表面を処理するために用いるものであるが、充填剤の高充填化を補助するばかりでなく、充填剤表面を覆うことにより充填剤同士の凝集を起こりにくくし、高温下でもその効果は持続するため、本発明のシリコーン組成物の耐熱性を向上させる働きがある。

[0135] 上記式 (i) 及び (ii) 中の R^{01} は、上述の R^{01} と同様のものを例示することができ、これらの中でも、メチル基、エチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0136] 上記式 (ii) 中の R^{05} は、上述の R^{01} と同様のものを例示することができ、これらの中でも、炭素数 4 ~ 20 の無置換の直鎖 1 価飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、更に好ましくは炭素数 6 ~ 14 の無置換の直鎖 1 価飽和脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 の無置換の直鎖 1 価飽和脂肪族炭化水素基である。

[0137] (F) 成分の加水分解性オルガノポリシロキサン化合物を配合する場合の添加量は、シリコーン組成物中、多すぎるとオイルブリードし易くなったり、十分に硬化反応が進行しない場合があるので、(A) 成分 100 質量部に対して 1 ~ 200 質量部であることが好ましく、5 ~ 100 質量部であることが特に好ましい。

[0138] また、(G) 成分の加水分解性オルガノシラン化合物を配合する場合の添加量は、シリコーン組成物中、多すぎるとオイルブリードし易くなったり、ボイドの発生を招く場合があるので、(A) 成分 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 質量部であることが好ましく、0.1 ~ 8 質量部であることが特に好ましい。

[0139] 本発明のシリコーン組成物は、組成物の弾性率や粘度を調整するためにメチルポリシロキサン等の反応性を有さないオルガノ (ポリ) シロキサンを含有してもよい。更に、シリコーン組成物の劣化を防ぐために、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の従来公知の酸化防止剤を必要に応じて

て含有してもよい。更に、接着助剤、染料、顔料、難燃剤、沈降防止剤又はチクソ性向上剤等を、必要に応じて配合することができる。

[0140] 次に、本発明におけるシリコーン組成物の製造方法について説明するが、これらに限定されるものではない。

本発明のシリコーン組成物を製造するには、(A)～(C)成分、及び必要に応じて(D)、(E)、(F)、(G)成分、その他の成分をあわとり練太郎(シンキー(株)の登録商標)、トリミックス、ツウィンミックス、プラネタリーミキサー(いずれも井上製作所(株)製混合機の登録商標)、ウルトラミキサー(みずほ工業(株)製混合機の登録商標)、ハイビスディスプレイミックス(特殊機化工業(株)製混合機の登録商標)等の混合機、もしくはヘラ等を用いた手混合にて混合する方法を採用することができる。

[0141] 本発明のシリコーン組成物は、従来一般的なシリコーン組成物と同様に、広範な用途に好適に用いることができ、特に良好な保存性や耐熱性を要求される用途に対して有効である。本発明のシリコーン組成物を加熱硬化する場合の硬化条件は、特に制限されるものでないが、通常80～200℃、好ましくは90～180℃、特に好ましくは100～170℃で、10分～24時間、好ましくは30分～12時間、特に好ましくは1～6時間である。

実施例

[0142] 以下に、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、合成例及び実施例で得られた化合物について、下記の装置を用いて粘度と平均分子量の測定、及び構造解析を行なった。

[0143] [粘度]

東機産業 TVB10型粘度計を用いて25℃で測定した。

[0144] [平均分子量]

東ソー 高速GPC装置HLC-8220GPCを用いて測定した。

(溶出溶媒：トルエン、流量：0.3ml/min、カラムオープン温度：40℃、カラム：TSK gel superH2000、TSK gel s

uperH3000、TSK gel superH4000、TSK gel superH5000、検出器：RI)

[0145] [構造解析]

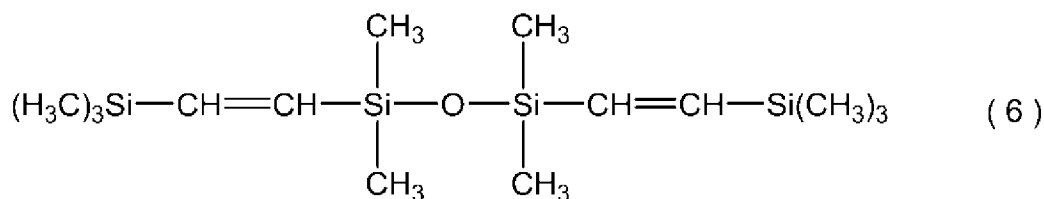
BRUKER 核磁気共鳴装置AVANCE III HD NanoBay 400MHz及びPerkinElmer フーリエ変換赤外分光分析装置 Spectrum Oneを用いて化合物の構造解析を行なった。

[0146] [合成例1]

1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) -ジシロキサンの調製

まず、本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の末端原料となる、下記式(6)で表される1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) -ジシロキサンを用意した。

[化61]



[0147] 攪拌機、還流冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた500mLの四つ口フラスコに、エチニルトリメチルシラン61.4g(0.62mol)、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の50質量%トルエン溶液0.1gを加え、攪拌しながら温度を75℃に上げた。次いで、攪拌しながら1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン34.2g(0.25mol)を滴下していくと、反応温度は80~85℃まで上昇した。5時間反応系を保持した後、減圧蒸留を行なうことで無色透明の留分として目的の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) -ジシロキサン55.3g(収率67%)を得た。得られた1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) -ジシロキサンの¹H-NMRスペクトル及びFT-IR

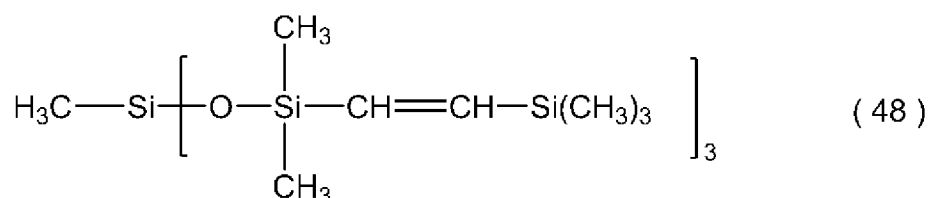
Rスペクトルを図1及び図2にそれぞれ示した。

[0148] [合成例2]

分岐末端原料の調製(1)

本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の分岐末端原料となる、下記式(48)で表される化合物を用意した。

[化62]



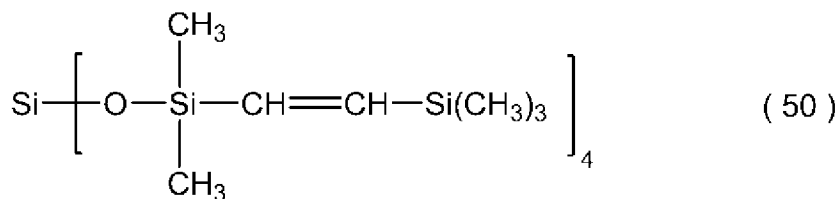
[0149] 攪拌機、還流冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた500mLの四つ口フラスコに、上記式(6)で表される1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E, E)-ジシロキサン33.0g(100mmol)、メチルトリメトキシシラン4.5g(33.1mmol)、メタノール2.1gを加え、攪拌しながら10℃以下まで冷却した。次いで、攪拌しながら濃硫酸0.65g(6.63mmol)を、系内を10℃以下に保ちながら滴下した。更に、水1.1g(61.1mmol)とメタノール1.1gの混合溶液を、系内を10℃以下に保ちながら滴下した。系を25℃まで昇温した後1時間反応系を保持した後、更に水2.4g(133mmol)を、系内を25℃以下に保ちながら滴下し、3時間反応系を保持した。その後廃酸分離を行ない、系が中性になるまで水洗浄を行なった。続いて減圧蒸留を行なうことで無色透明の留分として目的の上記式(48)で表される分岐末端原料11.2g(収率60%)を得た。

[0150] [合成例3]

分岐末端原料の調製(2)

更に、本発明の末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の分岐末端原料となる、下記式(50)で表される化合物を用意した。

[化63]



[0151] 攪拌機、還流冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた500mLの四つ口フラスコに、上記式(6)で表される1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E, E)-ジシロキサン33.0g(100mmol)、テトラメトキシシラン3.8g(25.0mmol)、メタノール2.1gを加え、攪拌しながら10℃以下まで冷却した。次いで、攪拌しながら濃硫酸0.65g(6.63mmol)を、系内を10℃以下に保ちながら滴下した。更に、水1.1g(61.1mmol)とメタノール1.1gの混合溶液を、系内を10℃以下に保ちながら滴下した。系を25℃まで昇温した後1時間反応系を保持した後、更に水2.4g(133mmol)を、系内を25℃以下に保ちながら滴下し、3時間反応系を保持した。その後廃酸分離を行ない、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。続いて減圧蒸留を行なうことで無色透明の留分として目的の上記式(50)で表される分岐末端原料8.6g(収率48%)を得た。

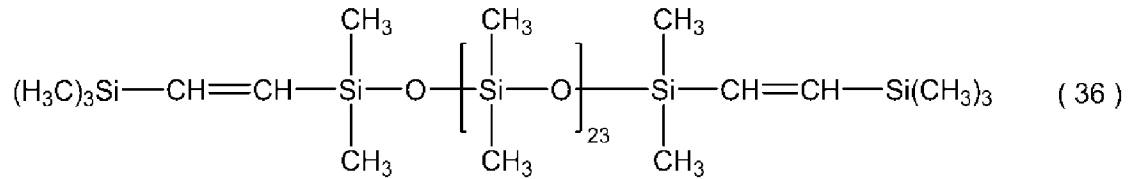
[0152] [実施例1]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製1

攪拌機及び温度計を備えた300mLの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン50g(169mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E, E)-ジシロキサン7.2g(27mmol)、水酸化カリウムとして3質量%のカリウムシリコネート0.12gを入れ、150℃で8時間攪拌した。系を室温まで放冷した後、エチレンクロロヒドリン0.03g(0.4mmol)を加え、150℃で2時間攪拌し、系を中和した。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(36

) で表される無色透明のポリマーを得た (粘度: 30 mPa · s)。

[化64]

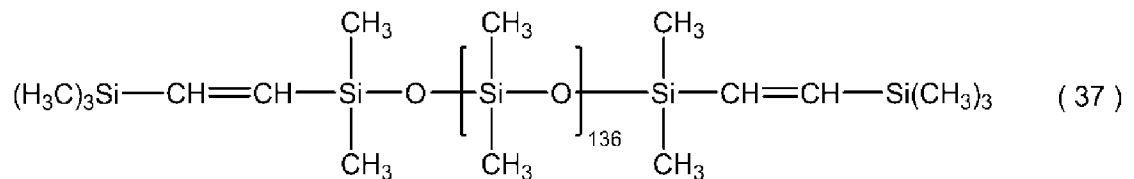


[0153] [実施例 2]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製 2

攪拌機及び温度計を備えた 500 mL の四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン 295 g (997 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル]-(E, E)-ジシロキサン 7.7 g (29 mmol)、水酸化カリウムとして 3 質量% のカリウムシリコネート 0.64 g を入れ、150°C で 8 時間攪拌した。系を室温まで放冷した後、エチレンクロロヒドリン 0.14 g (1.7 mmol) を加え、150°C で 2 時間攪拌し、系を中和した。その後 150°C / 8 mmHg で減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式 (37) で表される無色透明のポリマーを得た (粘度: 930 mPa · s)。

[化65]



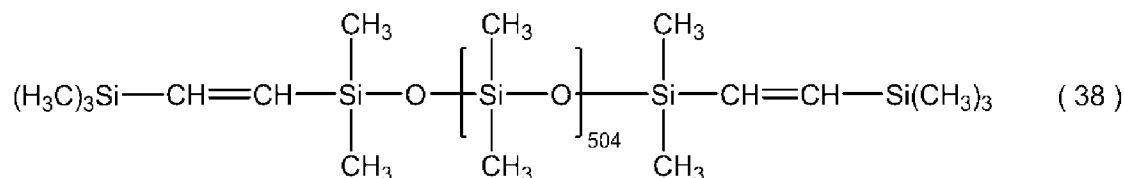
[0154] [実施例 3]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製 3

攪拌機及び温度計を備えた 500 mL の四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン 295 g (997 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル]-(E, E)-ジシロキサン 2.2 g (8.3 mmol)、水酸化カリウムとして 3 質量% のカリウムシリコネート 0.64 g を入れ、150°C で 8 時間攪拌した。系を室温まで放冷した後、エチレンクロロヒドリン 0.14 g (1.7

mmol) を加え、150℃で2時間攪拌し、系を中和した。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(38)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度:6,700mPa·s)。

[化66]

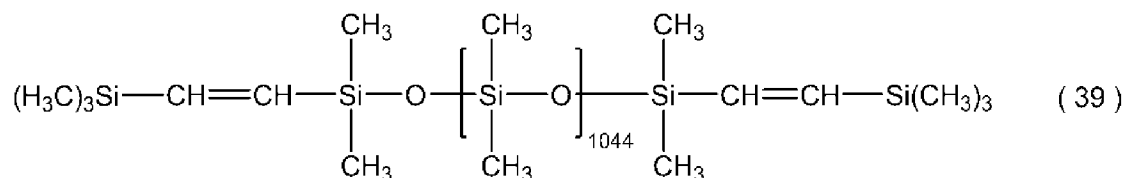


[0155] [実施例4]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製4

攪拌機及び温度計を備えた1Lの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン614g(2,074mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン2.2g(8.3mmol)、水酸化カリウムとして3質量%のカリウムシリコネート1.31gを入れ、150℃で8時間攪拌した。系を室温まで放冷した後、エチレンクロロヒドリン0.29g(3.6mmol)を加え、150℃で2時間攪拌し、系を中和した。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(39)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度:76,200mPa·s)。

[化67]



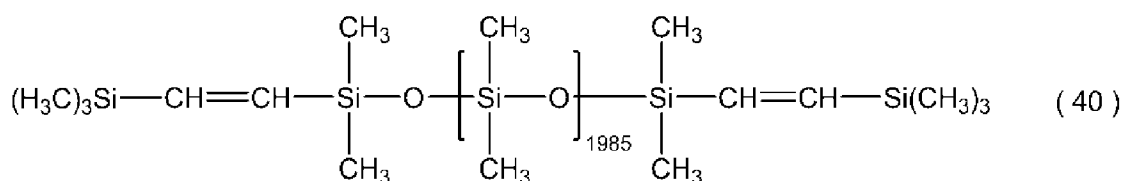
[0156] [実施例5]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製5

攪拌機及び温度計を備えた2Lの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン1,166g(3,939mmol)、1,1,3,3-

テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサン 2. 2 g (8. 3 mmol)、水酸化カリウムとして 3 質量%のカリウムシリコネート 2. 49 g を入れ、150°C で 8 時間攪拌した。系を室温まで放冷した後、エチレンクロロヒドリン 0. 55 g (6. 8 mmol) を加え、150°C で 2 時間攪拌し、系を中和した。その後 150°C / 8 mmHg で減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式 (40) で表される無色透明のポリマーを得た (粘度: 980, 500 mPa · s)。

[化68]

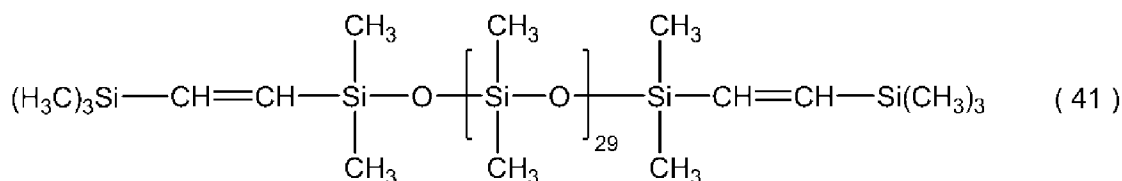


[0157] [実施例 6]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製 6

攪拌機及び温度計を備えた 300 mL の四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン 50 g (169 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス [2-(トリメチルシリル) エテニル] - (E, E) - ジシロキサン 7. 2 g (27 mmol)、濃硫酸 1. 7 g を入れ、室温で 3 時間攪拌した。続いて、水 0. 9 g を加えて 1 時間攪拌し、更にトルエン 30 mL を加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後 150°C / 8 mmHg で減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式 (41) で表される無色透明のポリマーを得た (粘度: 42 mPa · s)。

[化69]

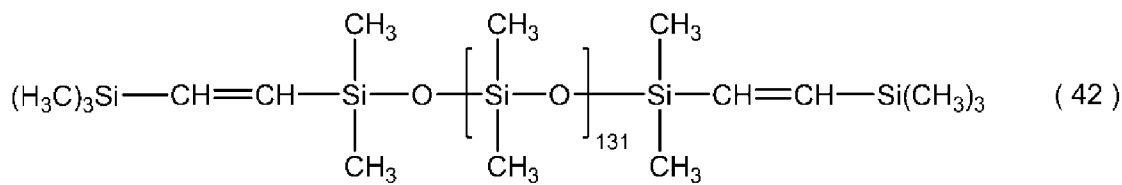


[0158] [実施例 7]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製7

攪拌機及び温度計を備えた500 mLの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン295 g (997 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E, E)-ジシロキサン7.7 g (29 mmol)、濃硫酸9.1 gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水3.6 gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン150 mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150°C/8 mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(42)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度: 916 mPa·s)。

[化70]

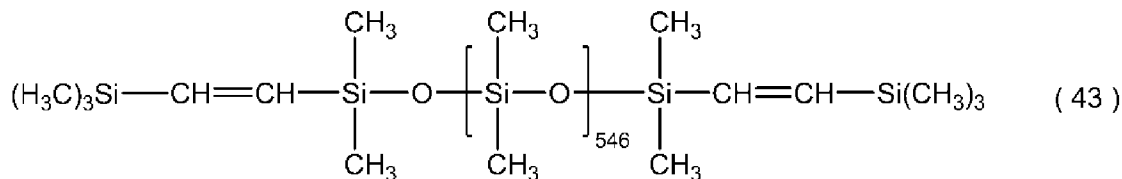


[0159] [実施例8]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製8

攪拌機及び温度計を備えた500 mLの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン295 g (997 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E, E)-ジシロキサン2.2 g (8.3 mmol)、濃硫酸9.1 gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水3.6 gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン150 mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150°C/8 mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(43)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度: 7, 180 mPa·s)。

[化71]

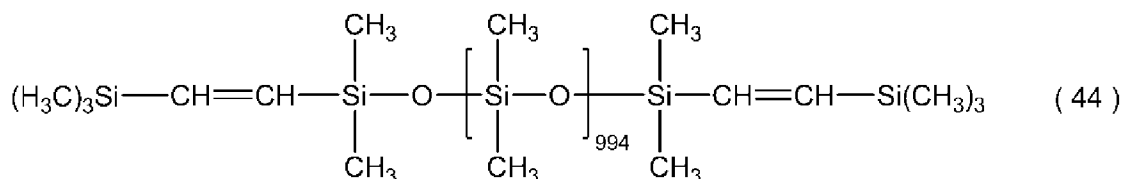


[0160] [実施例9]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製9

攪拌機及び温度計を備えた1Lの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン614g(2,074mmol)、1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン2.2g(8.3mmol)、濃硫酸18.5gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水7.4gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン300mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(44)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度:74,300mPa·s)。

[化72]



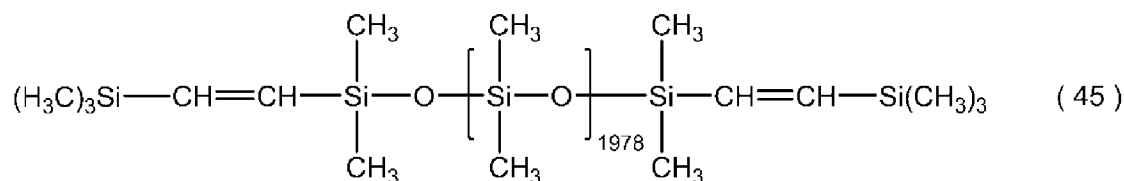
[0161] [実施例10]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製10

攪拌機及び温度計を備えた2Lの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン1,166g(3,939mmol)、1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン2.2g(8.3mmol)、濃硫酸35.0gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水14.0gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン600mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし

、加圧ろ過を行なうことで、下記式（45）で表される無色透明のポリマーを得た（粘度：966，200 mPa・s）。

[化73]

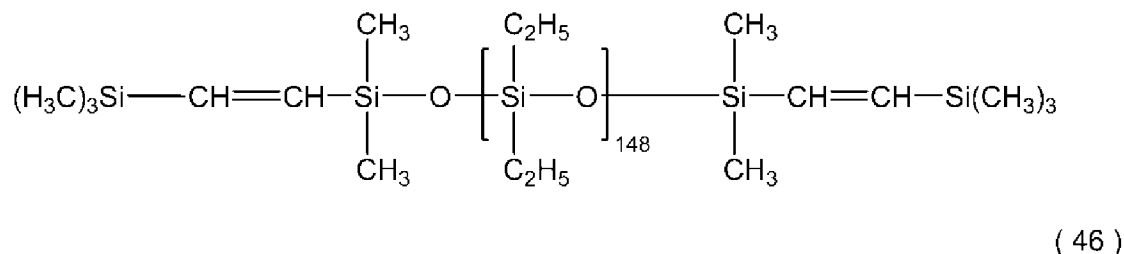


[0162] [実施例11]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製11

攪拌機及び温度計を備えた1Lの四つ口フラスコに、オクタエチルシクロテトラシロキサン407g（997mmol）、1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン7.7g（29mmol）、濃硫酸12.5gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水5.0gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン300mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式（46）で表される無色透明のポリマーを得た（粘度：2,280mPa・s）。

[化74]



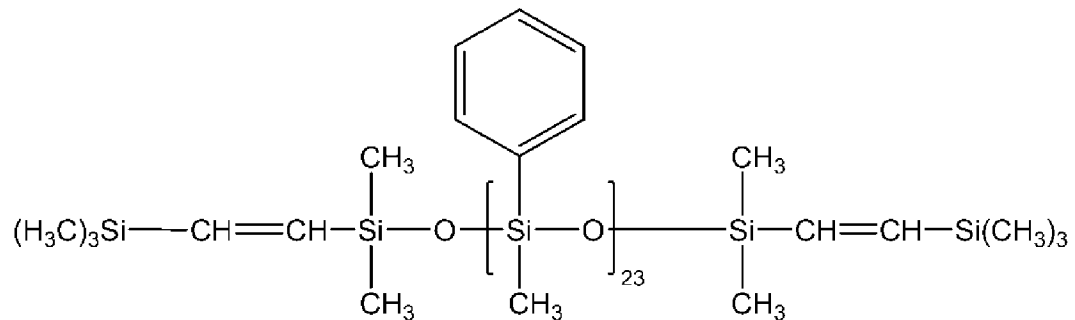
[0163] [実施例12]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製12

攪拌機及び温度計を備えた500mLの四つ口フラスコに、1,3,5,7-テトラメチルー1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン92g（169mmol）、1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ビ

ス [2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E, E)-ジシロキサン7.2 g (27 mmol)、濃硫酸3.0 gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水1.2 gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン100 mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150°C/8 mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(47)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度: 2,500 mPa·s)。

[化75]



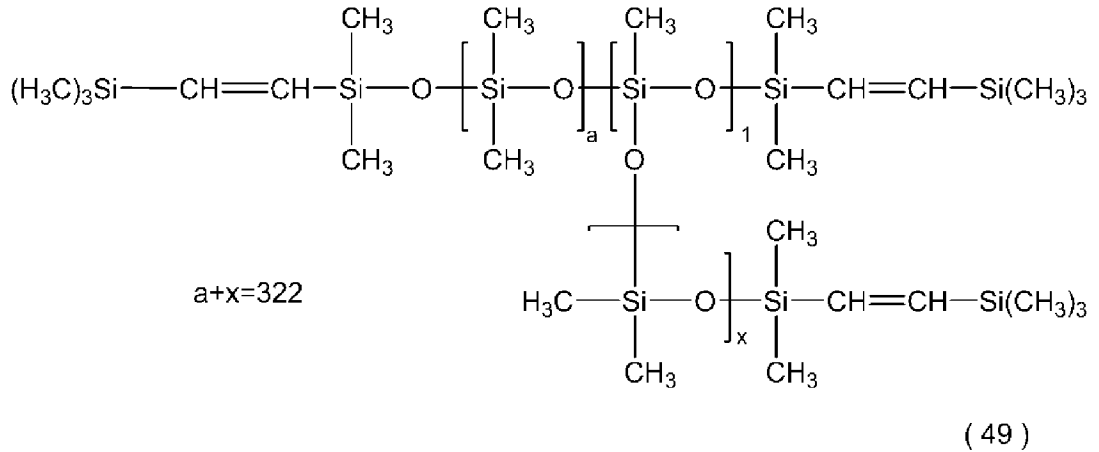
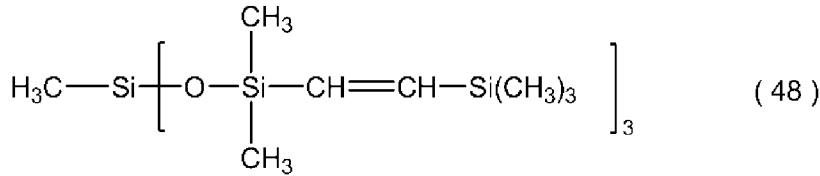
(47)

[0164] [実施例13]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製13

攪拌機及び温度計を備えた500 mLの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン295 g (997 mmol)、下記式(48)で表されるシロキサン化合物6.8 g (12 mmol)、濃硫酸9.1 gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水3.6 gを加えて1時間攪拌し、更にトルエン300 mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150°C/8 mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(49)で表される無色透明のポリマーを得た(粘度: 4,420 mPa·s)。

[化76]

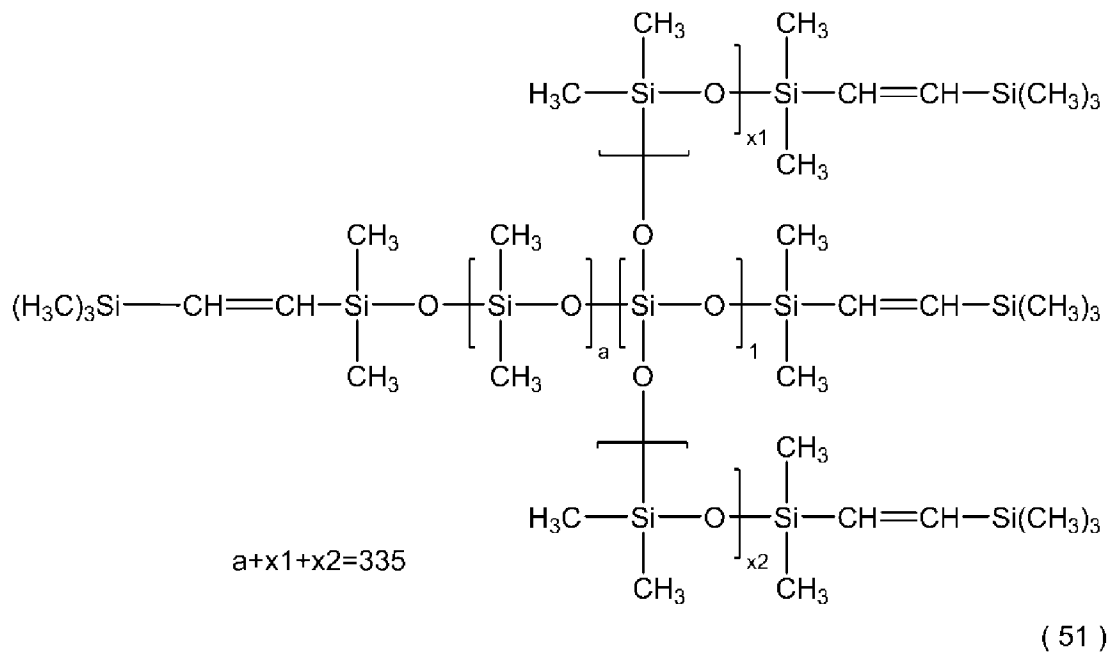
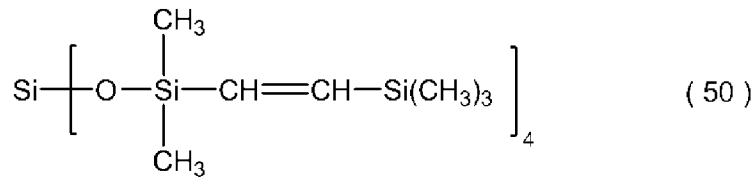


[0165] [実施例 1 4]

末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の調製 1 4

攪拌機及び温度計を備えた 500 mL の四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン 295 g (997 mmol)、下記式 (50) で表されるシロキサン化合物 8.3 g (12 mmol)、濃硫酸 9.1 g を入れ、室温で 3 時間攪拌した。続いて、水 3.6 g を加えて 1 時間攪拌し、更にトルエン 300 mL を加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗浄を行なった。その後 150°C/8 mmHg で減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式 (51) で表される無色透明のポリマーを得た (粘度: 4, 100 mPa·s)。

[化77]



[0166] 代表例として実施例2で得られた末端ビニレン基含有メチルポリシロキサン化合物の¹H-NMRスペクトル、FT-IRスペクトル及びGPC曲線を図3～図5にそれぞれ示した。

[0167] 次に、本発明に係る付加硬化型シリコーン組成物の実施例及び比較例を示す。

まず、下記成分を準備した。

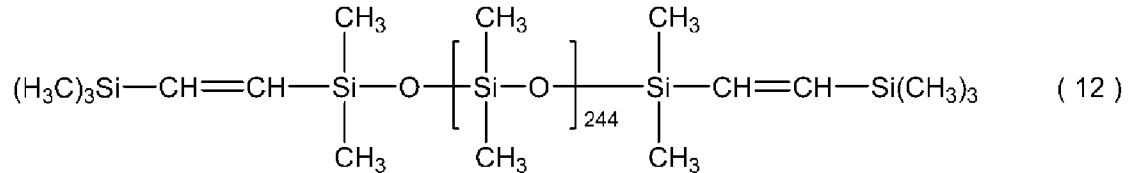
(A) 成分

A-1:

攪拌機及び温度計を備えた500mLの四つ口フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン295g(997mmol)、上記合成例1で得られた1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン5.5g(17mmol)、濃硫酸9.0gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水3.0gを加えて

30分間攪拌し、更にトルエン150mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(12)で表される無色透明のポリマーを得た(25℃における粘度:924mPa·s)。

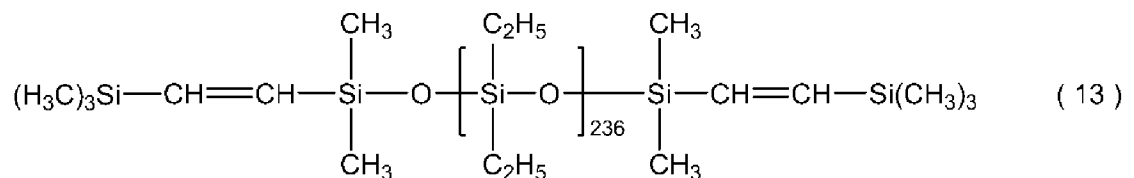
[化78]



[0168] A-2:

攪拌機及び温度計を備えた1Lの四つ口フラスコに、オクタエチルシクロテトラシロキサン407g(997mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス[2-(トリメチルシリル)エテニル]-(E,E)-ジシロキサン5.5g(17mmol)、濃硫酸9.0gを入れ、室温で3時間攪拌した。続いて、水3.0gを加えて30分間攪拌し、更にトルエン150mLを加えて廃酸分離を行なった後、系が中性になるまで水洗洗浄を行なった。その後150℃/8mmHgで減圧下ストリップし、加圧ろ過を行なうことで、下記式(13)で表される無色透明のポリマーを得た(25℃における粘度:1,330mPa·s)。

[化79]



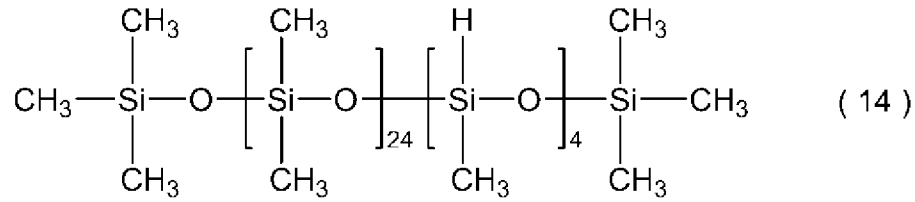
[0169] A-3:

両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、25℃における粘度が1,000mPa·sのジメチルポリシロキサン。

[0170] (B) 成分

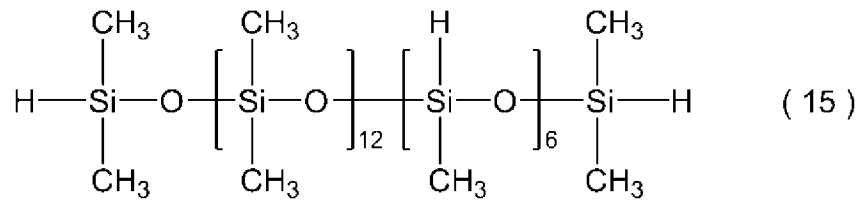
B-1:

[化80]



[0171] B-2 :

[化81]



[0172] (C) 成分

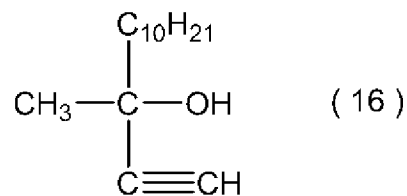
C-1 :

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を上記A-3と同じジメチルポリシロキサンに溶解した溶液（白金原子含有量：白金原子として1質量％）。

[0173] (D) 成分

D-1 :

[化82]



[0174] (E) 成分

E-1 : 平均粒径10.0 μmのアルミニウム粉末

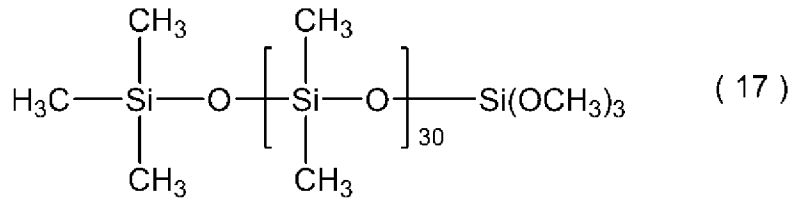
E-2 : 平均粒径1.0 μmの酸化亜鉛粉末

E-3 : 平均粒径30 nmの疎水性ヒュームドシリカ粉末

[0175] (F) 成分

F-1 :

[化83]



[0176] (G) 成分

G-1 :

[化84]



[0177] 上記 (A) ~ (F) 成分を以下のように混合して実施例 15 ~ 20 及び比較例 1 ~ 6 の組成物を得た。

即ち、あわとり練太郎 (シンキー (株) 製) に、表 1, 2 に示す配合量で (A) 成分、必要に応じて (E)、(F)、(G) 成分を加え、均一になるように混合した。次に、(D)、(C)、(B) 成分を加え、均一になるよう更に混合した。

得られた実施例 15 ~ 20 及び比較例 1 ~ 6 の組成物の (B) 成分中の Si H 基 / (A) 成分中の脂肪族不飽和炭化水素基 (個数比)、及び下記に示す保存性試験、耐熱性試験の結果を表 1, 2 に併記する。

[0178] [保存性試験]

シリコーン組成物を 40℃ の乾燥機中に投入し、シリコーン組成物が硬化するまでの日数を追跡した。

[耐熱性試験]

シリコーン組成物を空气中、30 ~ 600℃ まで 10℃ / 分の昇温速度で加熱し、重量減少率を測定した。なお無機充填剤等のこの温度領域で安定な成分を添加した組成物においては、その他の成分のみに対して重量減少率を算出した。測定には、示差熱重量同時測定装置 (TG / DTA 7200 : エスアイアイ・ナノテクノロジー製) を用いた。

[0179]

[表1]

組成 (質量部)	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
A-1	100	100	100		100	100
A-2				100		
A-3						
B-1	9.5			6.3	9.5	9.5
B-2		1.0	10			
C-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-1					600	
E-2					150	
E-3						7
F-1					10	
G-1					5	
(B) 成分中のSiH基/ (A) 成分中の脂肪族不飽和炭化水素基 (個数比)	1.5	0.5	5.0	1.5	1.5	1.5
保存性試験結果 (組成物が硬化するまでの日数、日)	22	35	20	24	26	22
耐熱性試験結果 (30~600℃まで加熱した際の重量減少率、%)	45	48	44	43	48	45

[0180]

[表2]

組成 (質量部)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
A-1			100	100	100	100
A-2						
A-3	100	100				
B-1	9.5	12.7		2.3		32
B-2			0.8		11	
C-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-1						
E-2						
E-3						
F-1						
G-1						
(B) 成分中のSiH基/ (A) 成分中の脂肪族不飽和炭化水素基 (個数比)	1.5	2.0	0.4	0.4	5.5	5.5
保存性試験結果 (組成物が硬化するまでの日数、日)	14	10	硬化 せず	硬化 せず	11	12
耐熱性試験結果 (30~600℃まで加熱した際の重量減少率、%)	56	57			47	49

[0181] 表1, 2の結果より、本発明の要件を満たす実施例15~20は、比較例1~6に比べ、保存性試験の結果より、組成物が硬化するまでの日数が長く、また耐熱性試験の結果より、30~600℃まで加熱した際の重量減少率が低いことが分かった。従って、本発明のシリコーン組成物が優れた保存性及び耐熱性を有することが確認できた。

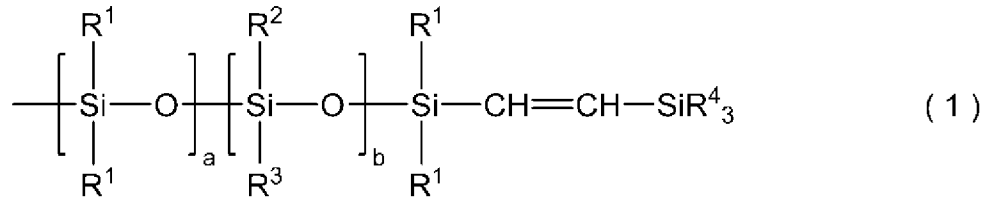
即ち、本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、保存性及び耐熱性に優れたものである。

[0182] なお、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。

請求の範囲

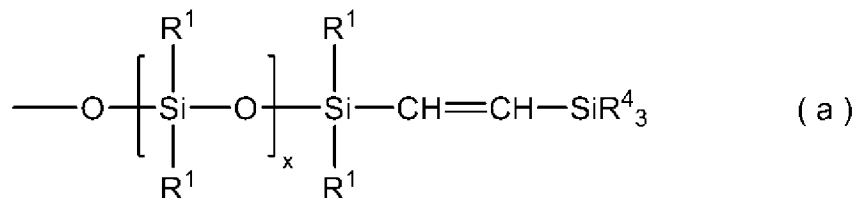
[請求項1] 部分構造として下記一般式（1）で示される単位を少なくとも1つ有し、直鎖状又は分岐鎖状であることを特徴とするオルガノポリシロキサン化合物。

[化1]



〔式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式（a）

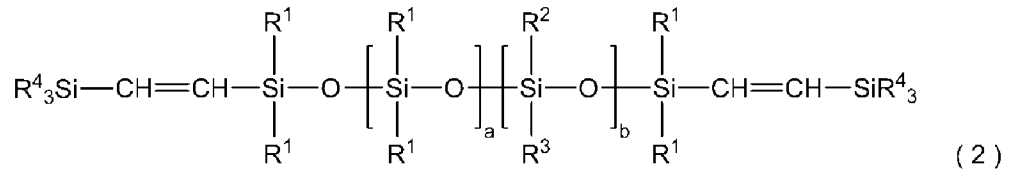
[化2]



で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。xは0～1,998の整数を示す。R³は上記式（a）で示される基を表し、それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2,000の整数を示し、bは0～1,999の整数を示す。]

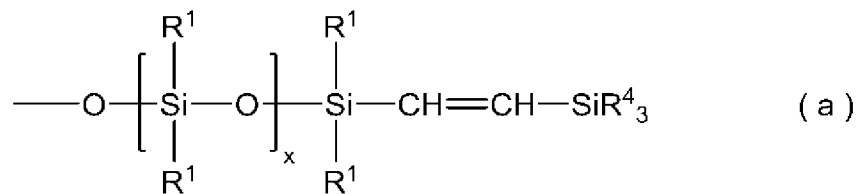
[請求項2] 下記一般式（2）で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物。

[化3]



[式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a)

[化4]

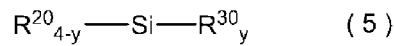
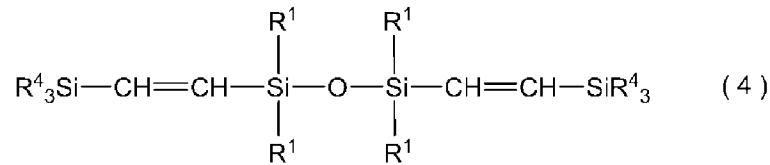
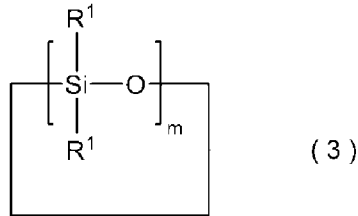
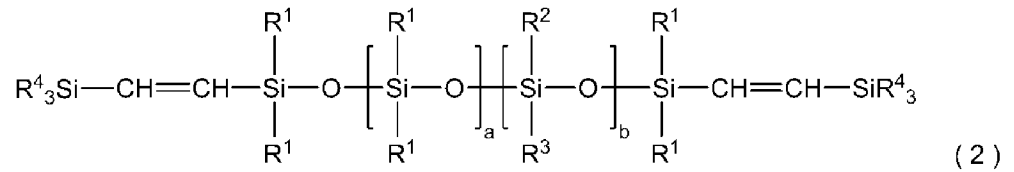


で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。xは0～1,998の整数を示す。R³は上記式(a)で示される基を表し、それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2,000の整数を示し、bは0～1,999の整数を示し、かつa、b及びxの合計は1～2,000の整数を示す。]

[請求項3]

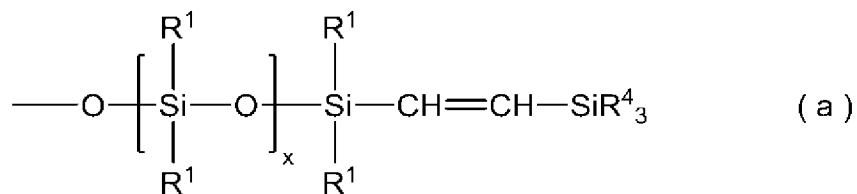
酸性又は塩基性触媒存在下、下記一般式(3)で表される化合物と、下記一般式(4)で表される化合物又は下記一般式(5)で表される化合物との平衡化反応により製造することを特徴とする、下記一般式(2)で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

[化5]



[式中、R¹は水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。R²は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基、又は下記一般式(a)

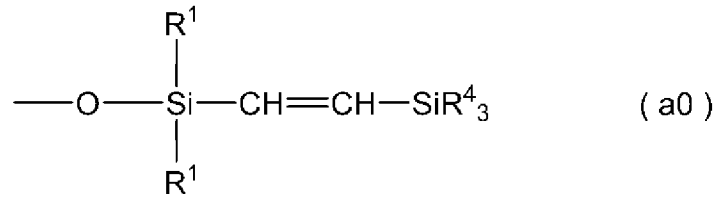
[化6]



で示される基を表し、それぞれのR²は同一であっても異なってもよい。xは0～1,998の整数を示す。R³は上記式(a)で示される基を表し、それぞれのR³は同一であっても異なってもよい。R⁴は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なってもよい。aは1～2,000の整数を示し、bは0～1,999の整数を示し、かつa、b及びxの合計は1～2,000の整数を示す。R²⁰は水素

原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 の 1 価炭化水素基、
又は下記一般式 (a0)

[化11]

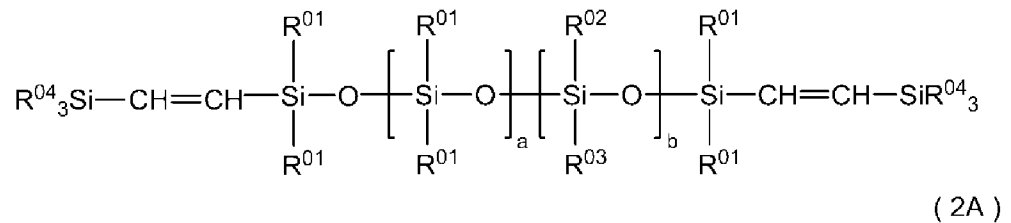


で示される基を表し、それぞれの R²⁰ は同一であっても異なってもよい。R³⁰ は上記式 (a0) で示される基を表し、それぞれの R³⁰ は同一であっても異なってもよい。m は 3～20 の整数を示し、y は 3 又は 4 を示す。]

[請求項4]

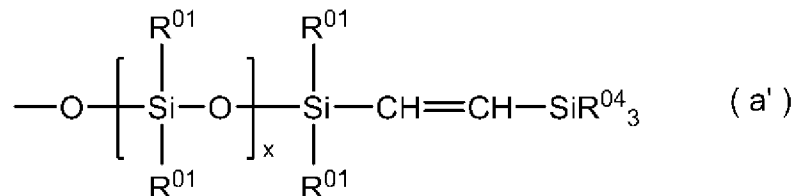
(A) 下記一般式 (2A) で示される末端ビニレン基含有オルガノポリシロキサン化合物：100質量部、

[化7]



〔式中、R⁰¹は置換基を有していてもよい炭素数 1～20 の 1 価炭化水素基を表し、それぞれの R⁰¹ は同一であっても異なってもよい。R⁰²は置換基を有していてもよい炭素数 1～20 の 1 価炭化水素基、又は下記一般式 (a'))

[化8]



で示される基を表し、それぞれの R⁰² は同一であっても異なってもよい。x は 0～1, 998 の整数を示す。R⁰³ は上記式 (a') で

示される基を表し、それぞれの R^{03} は同一であっても異なってもよい。 R^{04} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^{04} は同一であっても異なってもよい。 a は1～2,000の整数を示し、 b は0～1,999の整数を示し、かつ a 、 b 及び x の合計は1～2,000の整数を示す。]

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（即ちSiH基）を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン化合物：(A)成分中の脂肪族不飽和炭化水素基の個数の合計に対する(B)成分中のSiH基の個数が0.5～5となる量、

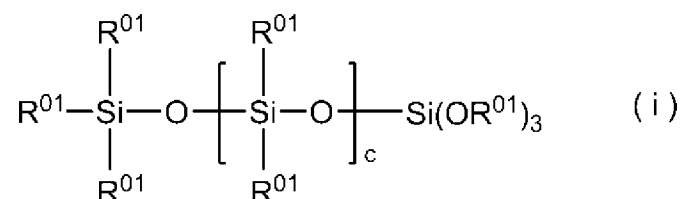
(C) ヒドロシリル化触媒：有効量を必須成分とすることを特徴とする付加硬化型シリコン組成物。

[請求項5] (D) アセチレン化合物、窒素化合物、有機リン化合物、オキシム化合物及び有機クロロ化合物からなる群より選択される1種以上の制御剤を有効量含有することを特徴とする請求項4記載の付加硬化型シリコン組成物。

[請求項6] (E) 金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機充填剤を(A)成分100質量部に対して1～2,000質量部を更に含むことを特徴とする請求項4又は5記載の付加硬化型シリコン組成物。

[請求項7] (F) 下記一般式(i)

[化9]



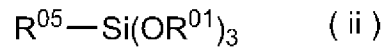
〔式中、 R^{01} は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^{01} は同一であっても異なってもよい

。cは5～100の整数を示す。]

で示される加水分解性オルガノポリシロキサン化合物を(A)成分100質量部に対して1～200質量部、

(G) 下記一般式 (ii)

[化10]

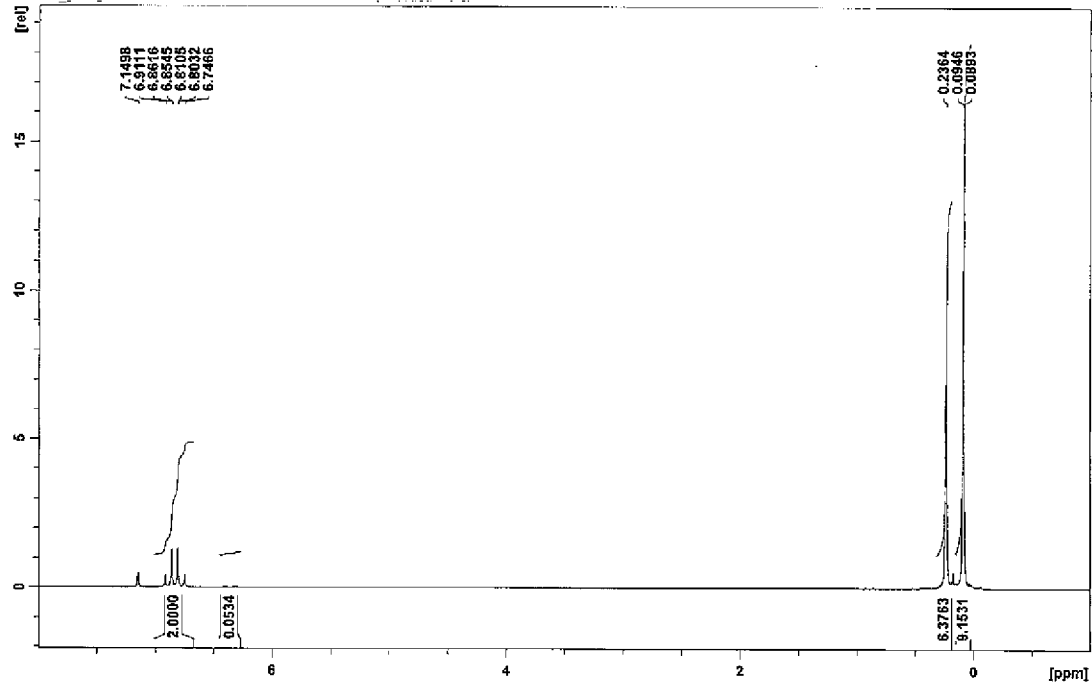


〔式中、R⁰¹は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表し、それぞれのR⁰¹は同一であっても異なってもよい。R⁰⁵は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基を表す。〕

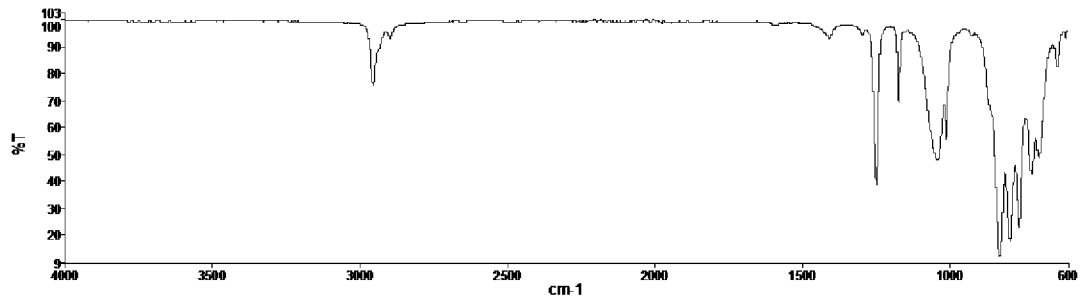
で示される加水分解性オルガノシラン化合物を(A)成分100質量部に対して0.01～10質量部

のいずれか又は両方を更に含むことを特徴とする請求項4、5又は6記載の付加硬化型シリコーン組成物。

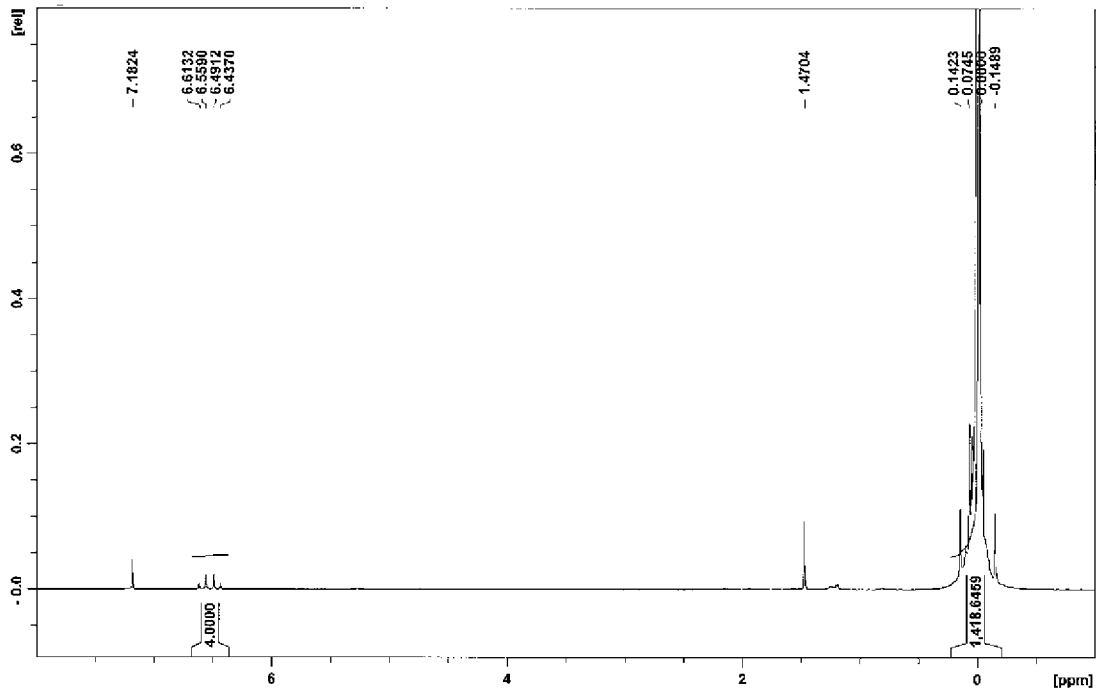
[1]



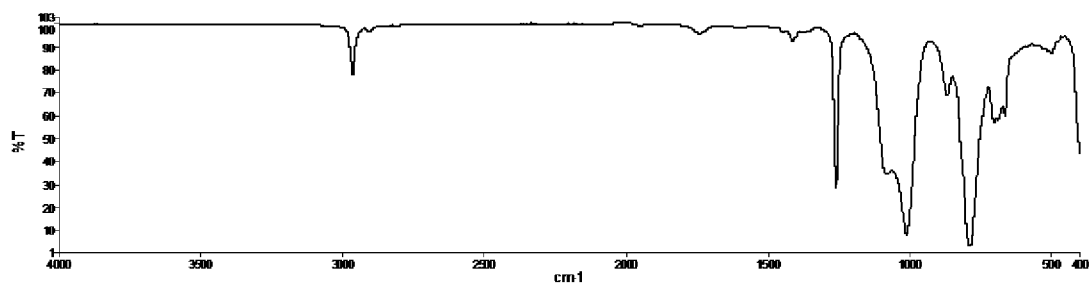
[2]



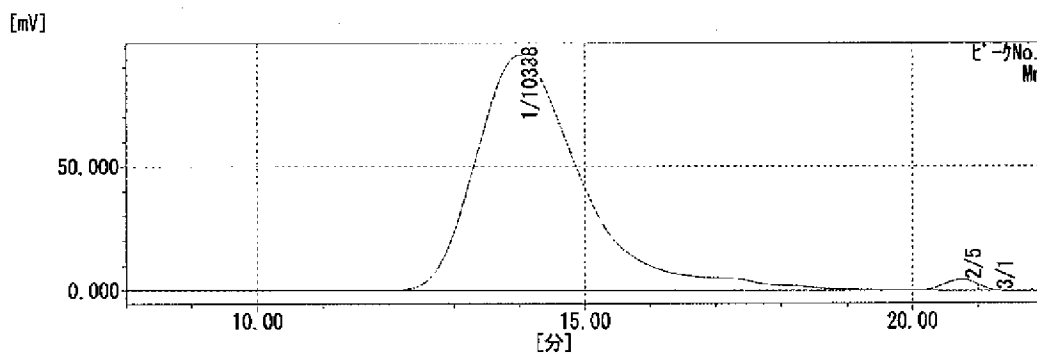
[3]



[図4]



[図5]



<Ch1 分子量計算結果>

ピーク	1	ベース	ピーク
	[分]	[mV]	[MOL]
ピークスタート	11.94	0.150	259,418
ピークトップ	14.00	94.992	31,108
ピークエンド	19.93	0.086	62
面積[mV・秒]		10,638.764	
面積比[%]		98.406	
高さ[mV]		94.963	
[η]		30,961.83511	

Mn	:	10,338
Mw	:	30,962
Mz	:	47,868
Mz+1	:	64,958
Mv	:	30,962
Mp	:	30,498
Mz/Mw	:	1.546
Mw/Mn	:	2.995
Mz+1/Mw	:	2.098

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/081820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/50(2006.01)i, C08G77/10(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i

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)
C08G77/00-77/62, C07F7/02-7/21, C08L83/00-83/16

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-45798 A (Osaka City University, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; paragraphs [0009], [0011]; chemical formulae 3, 5 (Family: none)	1-2, 4-7 3
X Y	JP 6-248084 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 06 September 1994 (06.09.1994), claims; examples (Family: none)	1-3, 4-7 3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 March 2015 (03.03.15)	Date of mailing of the international search report 17 March 2015 (17.03.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081820

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-523165 A (Matsushita Electric Works, Ltd., The Regents of the University of Michigan), 03 July 2008 (03.07.2008), examples 17, 18 & US 2006/0122351 A1 & WO 2006/062219 A1	1-7
A	PL 188754 B1 (Uniwersytet im.Adama Mickiewicza), 29 April 2005 (29.04.2005), examples (Family: none)	1-7
A	PL 188755 B1 (Uniwersytet im.Adama Mickiewicza), 29 April 2005 (29.04.2005), examples (Family: none)	1-7
A	WO 2013/081794 A1 (DOW CORNING CORP.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims & US 2014/0296468 A1	1-7
A	US 2002/0156186 A1 (Alexander Bublewitz, Jens-Peter Reber, Ulrich Nagel), 24 October 2002 (24.10.2002), examples & US 2002/0147275 A1 & US 2005/0239958 A1 & DE 10103446 A1	1-7
P,A	WO 2014/097574 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; example 1 & WO 2014/097573 A1	1-7
P,A	WO 2014/097573 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; examples & WO 2014/097574 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G77/50(2006.01)i, C08G77/10(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i		
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. C08G77/00-77/62, C07F7/02-7/21, C08L83/00-83/16		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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/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
X Y	JP 2011-45798 A（公立大学法人大阪市立大学、信越化学工業株式会社）2011.03.10, 特許請求の範囲, [0009], [0011], [化3], [化5]（ファミリーなし）	1-2, 4-7 3
X Y	JP 6-248084 A（東芝シリコン株式会社）1994.09.06, 特許請求の範囲, [実施例]欄（ファミリーなし）	1-3, 4-7 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03.03.2015	国際調査報告の発送日 17.03.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 4 5 6

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	JP 2008-523165 A (松下電工株式会社、ザ・レジエンツ・オブ・ザ・ユニバーシティ・オブ・ミシガン) 2008.07.03, [実施例17], [実施例18] & US 2006/0122351 A1 & WO 2006/062219 A1	1-7
A	PL 188754 B1 (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza) 2005.04.29, 実施例等 (ファミリーなし)	1-7
A	PL 188755 B1 (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza) 2005.04.29, 実施例等 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2013/081794 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2013.06.06, 請求の範囲 & US 2014/0296468 A1	1-7
A	US 2002/0156186 A1 (Alexander Bublewitz, Jens-Peter Reber, Ulrich Nagel) 2002.10.24, 実施例等 & US 2002/0147275 A1 & US 2005/0239958 A1 & DE 10103446 A1	1-7
P A	WO 2014/097574 A1 (信越化学工業株式会社) 2014.06.26, 請求の範囲, [実施例1] & WO 2014/097573 A1	1-7
P A	WO 2014/097573 A1 (信越化学工業株式会社) 2014.06.26, 請求の範囲, 実施例欄 & WO 2014/097574 A1	1-7