

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4934190号
(P4934190)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07	
BO1J 31/22	(2006.01)	BO1J 31/22	Z
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05	
CO8G 77/08	(2006.01)	CO8G 77/08	
CO8G 77/50	(2006.01)	CO8G 77/50	

請求項の数 10 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-504678 (P2009-504678)
(86) (22) 出願日	平成19年3月28日 (2007.3.28)
(65) 公表番号	特表2009-533503 (P2009-533503A)
(43) 公表日	平成21年9月17日 (2009.9.17)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/052964
(87) 国際公開番号	W02007/118773
(87) 国際公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)
審査請求日	平成20年12月15日 (2008.12.15)
(31) 優先権主張番号	102006017588.3
(32) 優先日	平成18年4月13日 (2006.4.13)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	390008969 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト Wacker Chemie AG ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス ザイデループラッツ 4 Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100128679 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルテニウム触媒の存在におけるヒドロシリル化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 化合物 (A)、(B) 及び (C) を含有する群から選択される少なくとも 1 種の化合物を、

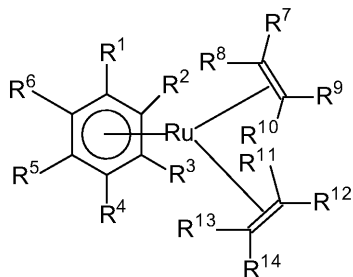
- ・その際、(A)、(B) 及び (C) を、架橋が可能であり、かつ以下のように選択する
- ・化合物 (A) が少なくとも 2 個の脂肪族不飽和基を有し、かつシロキサン (B) が少なくとも 3 個の Si - 結合の水素原子を有するか又は
- ・化合物 (A) が少なくとも 3 個の脂肪族不飽和基を有し、かつシロキサン (B) が少なくとも 2 個の Si - 結合水素原子を有するか又は
- ・化合物 (A) 及び (B) の代わりに前記した比で脂肪族不飽和基及び Si - 結合水素原子を有するシロキサン (C) を使用する

(ii) 配位子圏が少なくとも 2 個の無関係な炭素 - 結合配位子を有し、その際、これら配位子の少なくとも 1 個を ⁶-結合アレーン配位子、⁶-結合トリエン配位子、⁴-結合 1, 5 - シクロオクタジエン配位子及び ⁴-結合 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン配位子を含有する群から選択するルテニウム化合物と反応させることによる、架橋したシリコーンの製造法。

【請求項 2】

ルテニウム化合物が、一般式 (1)

【化1】



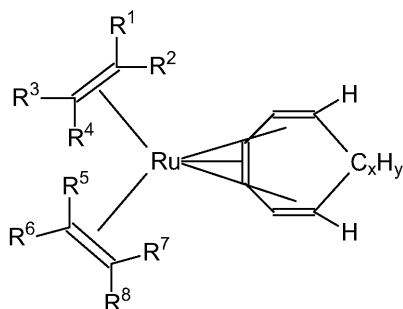
式 (1)

[式中、 R^1 から R^6 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; OR' (その際、 R' も水素 (H)、アルキル及びアリールを含む群から選択する) ; CO_2R'' (R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択するが、その際、隣り合う2個の基 R^1 から R^6 はもう一つの環を形成することができ、 R^7 から R^{14} は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択するが、その際、 R^7 から R^{10} 及び R^{11} から R^{14} から成る基 - 付加的にスペーサーを有するか又はそれなしの - は、相互に結合してよく、合わせて1個の多座、非環状又は環状配位子を形成するという条件である] を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ルテニウム化合物が、一般式(2)

【化2】



式 (2)

[式中、 R^1 から R^8 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO ; $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル、アリール及び NR_2 を含む群から選択するが、その際、 R も水素 (H) 及びアルキルから選択する) を含む群から選択するが、その際、 R^1 から R^4 及び R^5 から R^8 から成る基 - 付加的にスペーサーを有するか又はそれなしの - は、相互に結合してよく、合わせて1個の多座、非環状又は環状配位子を形成するという条件であり、 $x = 1$ 及び $y = 2$; $x = 2$ 及び $y = 2$; 及び $x = 2$ 及び $y = 4$ であってよい] を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

ルテニウム化合物が、一般式(3)

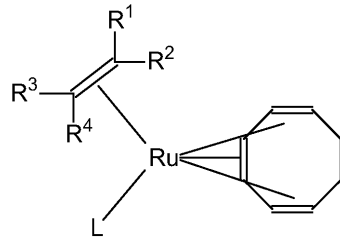
10

20

30

40

【化3】



式 (3)

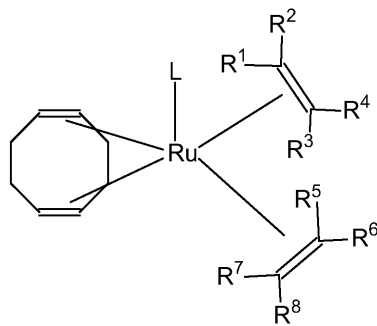
[式中、 R^1 から R^4 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO ; $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択し、L は、 PR'''_3 及び $P(OR''')_3$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールから選択する) ; NR_2H (その際、R も水素 (H) 、アルキル及びアルキルアリールから選択する) ; モルホリン及びピリジンを含む群から選択する] を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

ルテニウム化合物が、一般式 (4)

【化 4】



式 (4)

20

[式中、 R^1 から R^8 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択するが、その際、 R^1 から R^4 及び R^5 から R^8 から成る基 - 付加的にスペーサーを有するか又はそれなしの - は、相互に結合してよく、従って合わせて 1 個の多座、非環状又は環状配位子を形成するという条件であり、例えば 1, 3, 5 - シクロオクタトリエンであり、L は、CO ; CNR''' (その際 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; PR'''_3 及び $P(OR''')_3$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; N - 供与体を含む配位子 ; S - 供与体を含む配位子 ; O - 供与体を含む配位子を含む群から選択する] を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

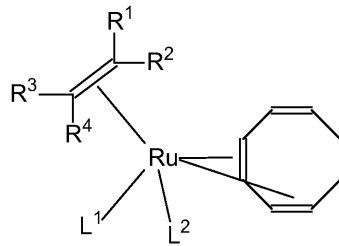
30

40

【請求項 6】

ルテニウム化合物が、一般式 (5)

【化5】



式 (5)

[式中、 R^1 から R^4 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択し、 L^1 及び L^2 は、相互に無関係に、 CO ; CNR'''' (その際 R'''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; PR''''_3 及び $P(OR''''')_3$ (その際、 R''''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; N-供与体を含む配位子 ; S-供与体を含む配位子 ; O-供与体を含む配位子を含む群から選択するが、その際、 L^1 及び L^2 は相互に結合していてもよく、環を形成することもできる] を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

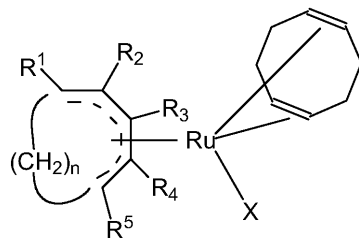
10

【請求項 7】

ルテニウム化合物が、一般式 (6)

20

【化 6】



式 (6)

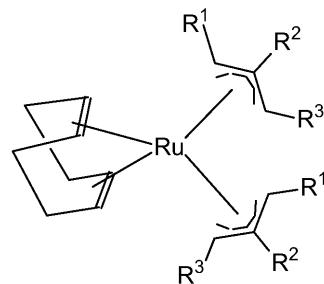
[式中、 R^1 から R^5 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリールを含む群から選択し、一般式 (6) 中の破線は 1 個以上の共役又は非共役二重結合を表し、 n は 0、2 又は 3 を表し、 X は、任意の一価の陰イオン配位子を表す] を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

ルテニウム化合物が、一般式 (7)

【化 7】



式 (7)

[式中、 R^1 から R^3 は、相互に無関係に、水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する] を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 9】

シリコンエラストマーを製造する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

50

【請求項10】

シリコン含有塗膜を製造する、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属触媒作用によるヒドロシリル化におけるルテニウム触媒の新規使用又は触媒としての中性ルテニウム錯体の存在におけるヒドロシリル化法に関するが、その際、これはルテニウムに少なくとも2個の炭素 - 結合の不飽和配位子を有する。

【0002】

Si - H - 官能性化合物の脂肪族不飽和結合、特にC = C - 二重結合を有する化合物への付加（ヒドロシリル化）は既に以前から公知である。

【0003】

ヒドロシリル化を経てSi - 含有の有機化合物、オルガノシラン及びオルガノポリシロキサンを製造することができる。これは特にシリコン工業で、例えばエラストマー、歯科工業の型取り材料又は製紙 - 及びフィルム工業で付着防止塗膜を製造するために、オルガノポリシロキサンの付加架橋性硬化で使用される。

【0004】

ヒドロシリル化反応用の触媒として極めて頻りに白金及びその化合物が使用されるが、その際、白金は、金属形で又は無機担体に固着させた金属として或いは白金塩として又は場合により可溶性白金錯体の形で使用される。

【0005】

これまで工業的に実施されてきた大部分のヒドロシリル化反応には、US 3 7 1 5 3 3 4及びUS 3 7 7 5 4 5 2から公知のいわゆる"カーステット触媒"が使用されるが、これは主として式 $[Pt_2(TMDVS)_3]$ (TMDVS = テトラメチル - ジビニル - シロキサン) により表される二量体の白金 - テトラメチル - ジビニル - シロキサン - 錯体から成る。カーステット触媒は、ヘキサクロロ白金酸 H_2PtCl_6 から出発して製造されるが、この酸もアルコール溶液として同じくヒドロシリル化触媒としてしばしば使用される。

【0006】

白金は極めて高価な貴金属の一つであるので、ヒドロシリル化で触媒としてその他の金属及びその化合物を使用することが幾度となく試みられてきた。例えば公知技術から既にその他の白金群金属、Pd、Rh、Ir、Ru、をヒドロシリル化で使用することが公知である。しかしこれらは特に特別な支持体で使用するための触媒としてのPtの代用品として記載されている。

【0007】

例えばUS 2 0 0 4 / 0 0 9 2 7 5 9 A 1並びにUS 5 5 5 9 2 6 4には、 $HSi(R)_x(OR)_{3-x}$ ($x = 0 - 2$) をオレフィン性ハロゲン化物、例えば塩化アリルを用いてヒドロシリル化するために、Ru - 触媒、例えば $RuCl_3$ 、 $RuBr_3$ 、 $Ru(acac)_3$ 、 Ru/C 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $[RuCl_2(CO)_3]_2$ 、 $[Ru(COD)Cl_2]_n$ (COD = 1, 5 - シクロオクタジエン)、 $Ru(PPh_3)_2(CO)_2Cl_2$ 及び $Ru(PPh_3)_3(CO)H_2$ が記載されている。

【0008】

EP 0 4 0 3 7 0 6には、少なくとも1個の第三ホスフィン配位子を有するRu錯体、例えば $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ 、 $RuCl_2(PPh_3)_2$ 、 $Ru(H)(Cl)(PPh_3)_3$ 、 $Ru(PPh_3)_4H_2$ 及び $Ru(CH_2=CH_2)(PPh_3)_3$ をSiH - 官能性シランを用いるアリルアミンのヒドロシリル化用の触媒として使用することが記載されている。

【0009】

US 5 2 4 8 8 0 2には、トリクロロシランをオレフィン性ニトリル、例えばアクリロニトリルを用いてRu - ハロゲン - 又はRu - ホスフィン - 化合物、例えば $RuCl_3$ 、

10

20

30

40

50

RuBr_3 、 RuI_3 、 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Ru}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_3$ 及び $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ の存在でヒドロシリル化することが記載されている。

【0010】

最後に DE 2810032 A1 には、ジクロロシランをオレフィンを用いて Ru - 錯体、例えば $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3[\text{Si}(\text{OMe})_3]$ 、 $\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Ph}]$ 及び $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ の存在でヒドロシリル化することが記載されている。

【0011】

しかし、遷移金属、例えば Ni、Co 又は Fe を有するその他の化合物をヒドロシリル化用の触媒として使用することも既に記載されている。

【0012】

しかし通常これらの触媒は慣用の Pt 触媒より反応性及び選択性に関して著しく劣っており、特にヒドロシリル化反応を経由するポリシロキサンの架橋用にはこれまでヒドロシリル化用に記載されている非 Pt 触媒の速度及び選択性は大抵不十分である。これらの系は経済的観点からも多くの場合必ずしも有利というわけではない。それは非白金触媒の場合にはより高い触媒濃度を使用することが必要であり、ロジウムの場合には白金より更に高い費用を覚悟せねばならないからである。

【0013】

従って本発明の課題は、代わりとなるヒドロシリル化触媒を提供することであった。特に課題は、経済的観点からも、反応性及び選択性に関しても、従来の公知技術に記載の非白金ヒドロシリル化触媒より優れており、従って公知技術から公知の Pt 触媒の代わりとなる触媒を提供することであった。

【0014】

意外にも、この課題を特定の種類の中性ルテニウム錯体化合物によって解決することができるを見出した。

【0015】

本発明の目的は、少なくとも 2 個の無関係な炭素 - 結合配位子を有するルテニウム化合物のヒドロシリル化触媒としての使用であり、その際、これら配位子の少なくとも 1 個は σ - 結合アレーン配位子、 π - 結合トリエン配位子、 σ - 結合 1, 5 - シクロオクタジエン配位子及び π - 結合 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン配位子を含有する群から選択する。

【0016】

その際、 π - 結合トリエン配位子とは、その二重結合と中心 Ru 原子を有する π - 錯体を形成する、共役又は非共役 - 有利には共役 - トリオレフィンである。

【0017】

この種のルテニウム化合物は既に公知技術から公知であり、触媒としてのその使用も記載されているが、ヒドロシリル化触媒としてのその使用はこれまでまだ報告されていない。例えば Horii その他は、Bull. Chem. Soc. Jpn. (1988)、61、3011 頁以降で、この種のルテニウム化合物を触媒としてオレフィンを SiH - 官能性シランと反応させてビニル - 又はアリル - シランを製造するために並びにオレフィン水素添加用に使用できると報告しているが、ヒドロシリル化触媒としてのその使用に関しては記載してない。従って、本発明により使用可能な化合物が、特に支持体として酸素置換 Si 化合物、有利には酸素置換 Si - H - 官能性及び / 又は酸素置換 Si - ビニル - 官能性化合物、例えば Si - H - 又は Si - ビニル - 官能性アルコキシシラン及び / 又は Si - H - 又は Si - ビニル - 官能性シロキサン - 化合物と結合して、極めて特に有利にはポリシロキサンの架橋で有効なヒドロシリル化触媒であると実証されたことは極めて意外である。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明のもう一つの目的は、ルテニウム触媒の存在におけるヒドロシリル化するための方法（ヒドロシリル化法）であり、これはルテニウム触媒が少なくとも2個の無関係な炭素- π -結合配位子を有し、その際、これら配位子の少なくとも1個を η^6 -結合アレーン配位子、 η^6 -結合トリエン配位子、 η^4 -結合1,5-シクロオクタジエン配位子及び η^4 -結合1,3,5-シクロオクタトリエン配位子を含有する群から選択することを特徴とする。

【0019】

ヒドロシリル化用に新規に使用するルテニウム-オレフィン-錯体の群から成る触媒の特徴は、その配位子圏が少なくとも2個の無関係な炭素- π -結合（オレフィン性）、不飽和配位子をルテニウムに有し、その中少なくとも1個が η^6 -結合アレーン-又はトリエン配位子又は η^4 -結合1,5-シクロオクタジエン-又は1,3,5-シクロオクタトリエン配位子であることである。

10

【0020】

ルテニウム中心は、これらの錯体中で原則としてルテニウム-有機金属-錯体用に慣用の全ての酸化段階、特に酸化段階0、+II、+III、+IVで存在してよい。ルテニウムの酸化段階0及び+IIを有する錯体が有利である。

【0021】

ルテニウム(Ru)-化合物は通常18-電子-錯体として存在し、化合物は大抵中性である。

【0022】

π -結合配位子中で通常少なくとも1個が、ヒドロシリル化触媒サイクルをこれらの配位子又はその配位位置の一つの排除下で迅速に開始させることができ、それによって大抵の場合に非常に短い誘導期しか存在しないように不安定に結合している。1個又は数個のその他の π -結合配位子は、場合により電子不飽和Ruフラグメントの安定化に役立ち、特に使用された支持体との良好な相溶性に関して、特に溶解性及び混合性の観点に関して選択又は最適化することができる。

20

【0023】

本発明による化合物の触媒としてのヒドロシリル化における使用は、白金不含であるにも拘らず非常に活性な触媒であることによって特に優れている。その際下記の利点を強調することができる：
・同時に中程度の必要な触媒濃度における高い活性。
・化合物は通常ヒドロシリル化されるポリシロキサンに完全に又は少なくとも部分的に混入可能である。
・ポリシロキサンの架橋が塊状並びに薄層で可能である。
・通常室温でも既に高い触媒活性。

30

【0024】

本発明によるRu錯体の合成は、当業者に原則的に公知であり、これらの種類の化合物の代表例は記載されている（例えばScience of Synthesis、2001、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、第1巻、931-972頁）。

【0025】

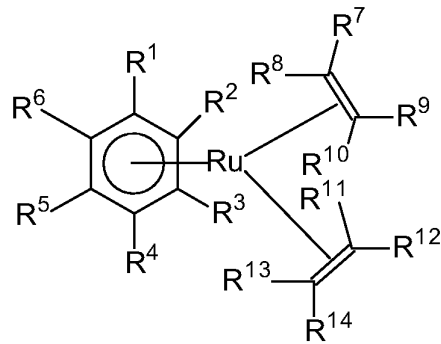
本発明による触媒の態様は、(a) η^6 -結合アレーン-又はトリエン配位子及び少なくとも1個のその他の炭素- π -結合配位子を有するRu(0)-錯体；(b) η^4 -結合1,5-シクロオクタジエン-又は1,3,5-シクロオクタトリエン配位子及び少なくとも1個のその他の炭素- π -結合配位子を有するRu(0)-錯体を含む群から選択することができる。

40

【0026】

η^6 -結合アレーン-又はトリエン配位子及び少なくとも1個のその他の炭素- π -結合配位子を有するRu(0)-錯体の種類で、可能な態様は下記の種類から選択することができる：
・一般式(1)の化合物

【化1】



式 (1)

10

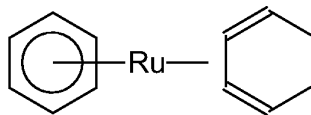
[式中、 R^1 から R^6 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; OR' (その際、 R' も水素 (H) 、アルキル及びアリールを含む群から選択する) ; CO_2R'' (R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択するが、その際、隣り合う 2 個の基 R^1 から R^6 は場合によりもう一つの環を形成することができ、例えばナフチル基を形成することができるという条件であり、 R^7 から R^{14} は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択するが、その際、 R^7 から R^{10} 及び R^{11} から R^{14} から成る場合による基 - 付加的にスペーサーを有するか又はそれなしの - は、相互に結合してよく、合わせて多座、非環状又は環状の配位子を形成するという条件であり、例えば 1, 3 - シクロヘキサジエン又は 1, 5 - シクロオクタジエン]。

20

【0027】

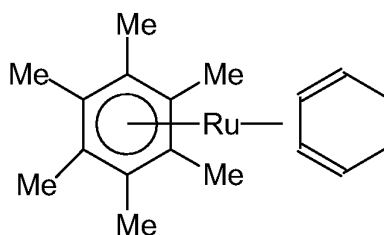
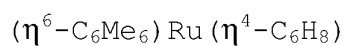
一般式 (1) の化合物の具体的な態様は下記である :

【化 2】



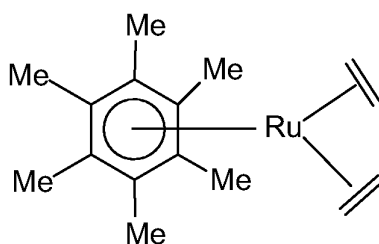
Lit.: Chem. Commun. 1977, 132 - 133.
 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1961.
 Organometallics 2000, 19, 5471 - 5476.

10



Lit.: Inorg. Synth. 1982, 21, 74

20



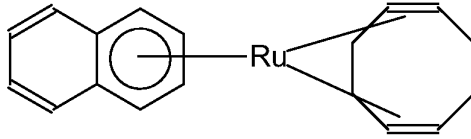
Lit.: Inorg. Synth. 1982, 21, 74

30

【 0 0 2 8 】

【化3】

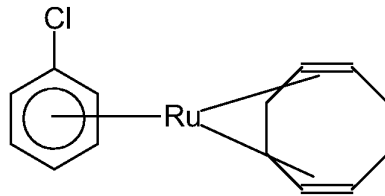
$(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ru}(\eta^4\text{-COD})$ (COD = 1,5-シクロオクタジエン)



Lit.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 1019,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 2255

10

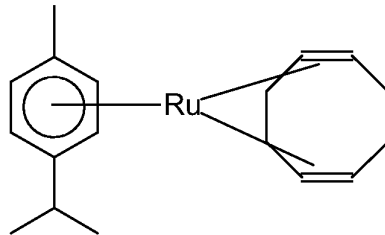
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})\text{Ru}(\text{COD})$ (COD = 1,5-シクロオクタジエン)



Lit.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 2255

20

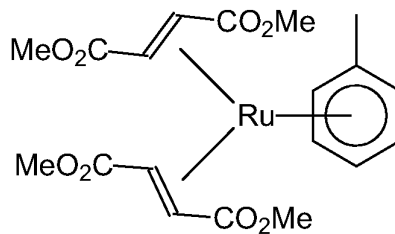
$(\eta^6\text{-シメン})\text{Ru}(\text{COD})$ (COD = 1,5-シクロオクタジエン)



Lit.: Organometallics 2003, 22, 586 - 593

30

$(\eta^6\text{-トルエン})\text{Ru}(\text{dmfm})_2$ (dmfm = ジメチルフマレート)

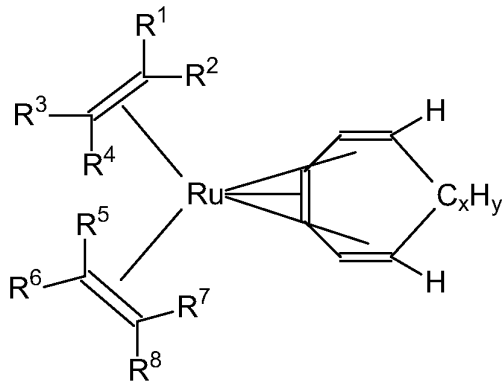


Lit.: Organometallics 2003, 22, 1863 - 1867

40

・一般式(2)の化合物

【化4】



10

式 (2)

[式中、 R^1 から R^8 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO ; $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル、アリール及び NR_2 を含む群から選択するが、その際、 R も水素 (H) 及びアルキルから選択する) を含む群から選択するが、その際、 R^1 から R^4 及び R^5 から R^8 から成る場合による基 - 付加的にスペーサーを有するか又はそれなしの - は、相互に結合してよく、合わせて多座、非環状又は環状の配位子を形成するという条件であり、例えば 1, 5 - シクロオクタジエン又はノルボルナジエンであり、 $x = 1$ 及び $y = 2$ (シクロヘプタトリエンに相応) ; $x = 2$ 及び $y = 2$ (シクロオクタテトラエンに相応) ; 及び $x = 2$ 及び $y = 4$ (シクロオクタトリエンに相応) であってよい]。

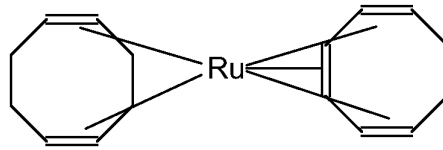
20

【0029】

一般式 (2) の化合物の具体的態様は下記である :

【化5】

Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT) (COD = 1,5-シクロオクタジエン, COT = 1,3,5-シクロオクタトリエン)

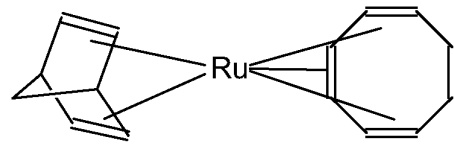
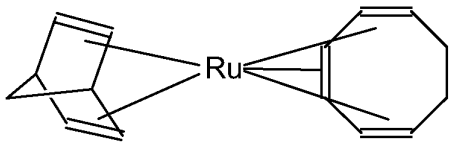


Lit.: JOM 1984, 272, 179

10

Ru(η^6 -COT)(η^4 -nbd)
(COT = シクロオクタトリエン,
nbd = ノルボルナジエン)

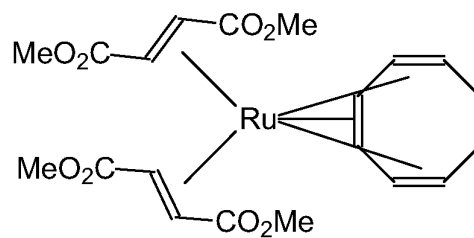
Ru(η^6 -シクロオクタテトラエン)(η^4 -nbd)
(nbd = ノルボルナジエン)



Lit.: JACS 1973, 95, 4102 - 4103

20

Ru(η^6 -COT)(η^2 -dmfm)₂ (COT = シクロオクタトリエン, dmfm =
ジメチルフマレート)



Lit: JACS 1999, 121, 1839 - 1850

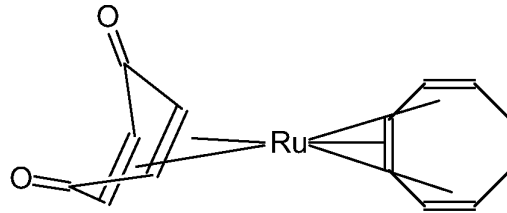
30

40

【0030】

【化6】

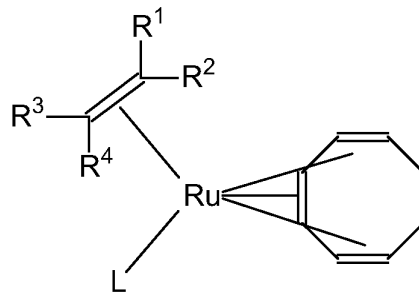
$\text{Ru}(\eta^6\text{-COT})(\eta^4\text{-}p\text{-ベンゾキノン})$ (COT = シクロオクタトリエン)



Lit.: Organometallics 2003, 22, 77 - 82.

・一般式(3)の化合物

【化7】



式(3)

[式中、 R^1 から R^4 は、相互に無関係に、水素(H)；アルキル；アリアル；ハロゲン；シリル；シロキシ；CN； CO_2R'' (その際、 R'' も水素(H)及びアルキルを含む群から選択する)；CHO及び $\text{C(O)R}'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリアルを含む群から選択する)を含む群から選択し、Lは、 PR'''_3 及び $\text{P(OR}'''_3)_3$ (その際、 R''' もアルキル及びアリアルから選択する)； NR_2H (その際、Rも水素(H)、アルキル及びアルキルアリアルから選択する)；モルホリン及びピリジンから選択する]。

【0031】

一般式(3)の化合物の具体的な態様は下記である：

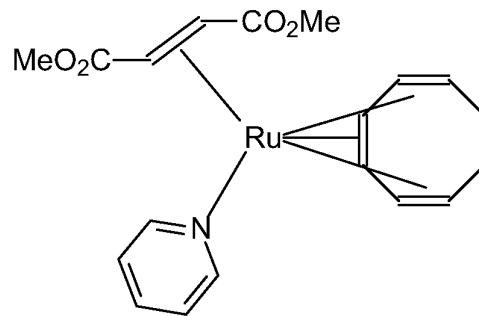
10

20

30

【化 8】

$\text{Ru}(\eta^6\text{-COT})(\text{py})(\eta^2\text{-dmfm})$ (COT = シクロオクタトリエン, py = ピリジン,
dmfm = ジメチルフマレート)

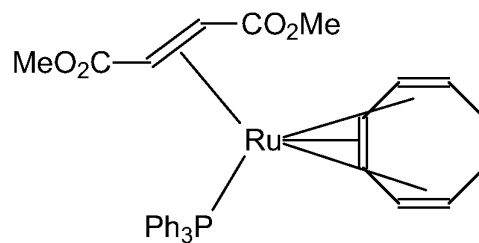


10

Lit.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 4231

$\text{Ru}(\eta^6\text{-COT})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-dmfm})$ (COT = シクロオクタトリエン, dmfm =
ジメチルフマレート)

20



Lit.: Organometallics 2000, 19, 5733

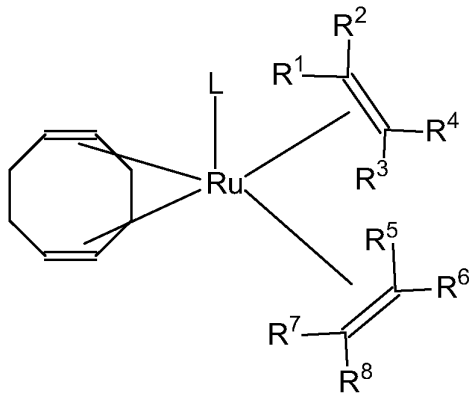
30

【0032】

⁴ - 結合 1, 5 - シクロオクタジエン - 又は 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン 配位子及び少なくとも 1 個のその他の炭素 - 結合配位子を有する Ru(0) - 錯体の種類で可能な態様は下記の種類から選択することができる:

・一般式(4)の化合物

【化 9】



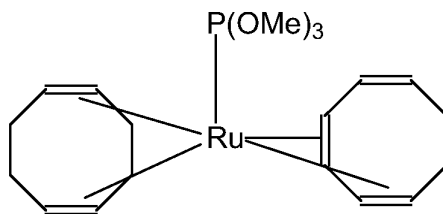
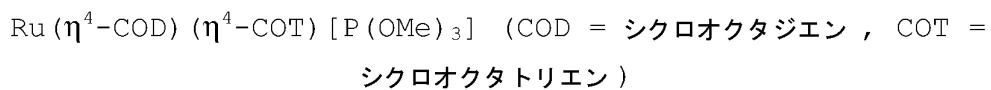
式 (4)

[式中、 R^1 から R^8 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択するが、その際、 R^1 から R^4 及び R^5 から R^8 から成る場合による基 - 付加的にスペーサーを有するか又はそれなしの - は、相互に結合してよく、従って合わせて多座、非環状又は環状の配位子を形成するという条件であり、例えば 1, 3, 5 - シクロオクタトリエンであり、L は、 CO ; CNR'''' (その際 R'''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; PR''''_3 及び $P(OR''''_3)$ (その際、 R'''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; N - 供与体を含む配位子、例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル、ピリジン ; S - 供与体を含む配位子、例えばジメチルスルホキシド ; O - 供与体を含む配位子、例えばテトラヒドロフランを含む群から選択する]。

【 0 0 3 3】

一般式 (4) の化合物の具体的な態様は下記である :

【化 1 0】



Lit.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983, 1553
Organometallics 2003, 22, 2378 - 2386

・ 一般式 (5) の化合物

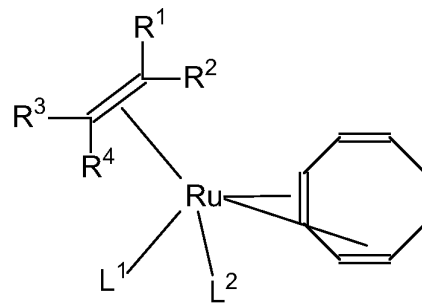
10

20

30

40

【化 1 1】



式 (5)

10

[式中、 R^1 から R^4 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリール ; ハロゲン ; シリル ; シロキシ ; CN ; CO_2R'' (その際、 R'' も水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する) ; CHO 及び $C(O)R'''$ (その際、 R''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) を含む群から選択し、 L^1 及び L^2 は、相互に無関係に、CO ; CNR'''' (その際 R'''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; PR''''_3 及び $P(OR'''')_3$ (その際、 R'''' もアルキル及びアリールを含む群から選択する) ; N-供与体を含む配位子、例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル、ピリジン ; S-供与体を含む配位子、例えばジメチルスルホキシド ; O-供与体を含む配位子、例えばテトラヒドロフランを含む群から選択するが、その際、 L^1 及び L^2 は場合により相互に結合していてもよく、環を形成することもできる]。

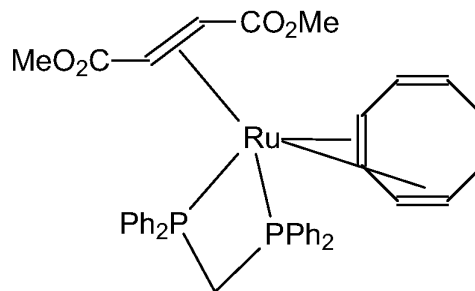
20

【 0 0 3 4】

一般式 (5) の化合物の具体的な態様は下記である :

【化 1 2】

$Ru(\eta^4-COT)(dmfm)(\eta^2-dppm)$ (COT = シクロオクタトリエン, $dmfm$ = ジメチルフマレート, $dppm$ = ビス-(ジフェニルホスフィノ)メタン)

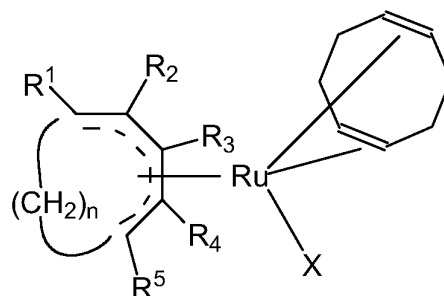


30

Lit.: Organometallics 2002, 21, 4960

・一般式 (6)

【化 1 3】



式 (6)

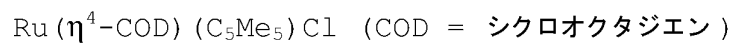
50

[式中、 R^1 から R^5 は、相互に無関係に、水素 (H) ; アルキル ; アリールを含む群から選択し、一般式 (6) 中の破線は 1 個以上の共役又は非共役二重結合を表し、 n は 0、2 又は 3 を表し、 X は、特にハロゲン化物及び酢酸塩を含む群から選択した、任意の一個の陰イオン配位子を表す]。

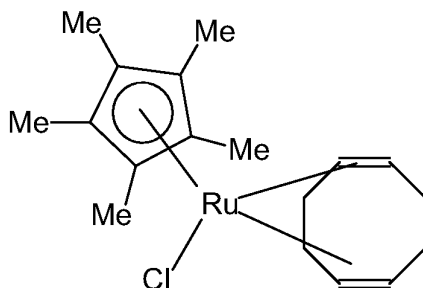
【 0 0 3 5 】

一般式 (6) の化合物の具体的な態様は下記である :

【 化 1 4 】

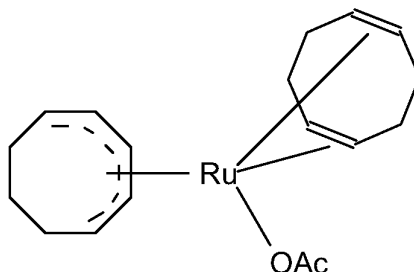
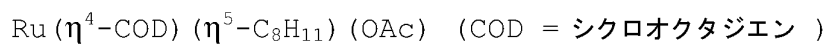


10



Lit.: Chem. Lett. 1984, 1161.

20

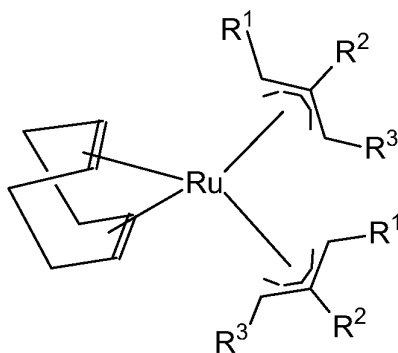


Lit.: Organometallics 1990, 9, 2092-2096.

30

・ 一般式 (7) の化合物

【 化 1 5 】



40

式 (7)

[式中、 R^1 から R^3 は、相互に無関係に、水素 (H) 及びアルキルを含む群から選択する]。

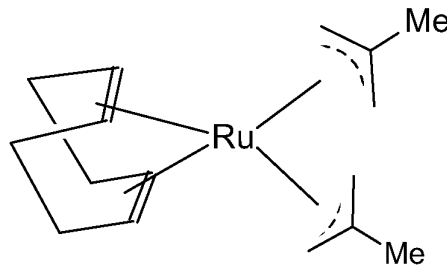
【 0 0 3 6 】

一般式 (7) の化合物の具体的な態様は下記である :

50

【化 16】

$\text{Ru}(\eta^4\text{-COD})(\eta^3\text{-メタリル})_2$ (COD = シクロオクタジエン)



Lit.: Inorg. Synth. 1989, 26, 249 - 258

【0037】

本発明による触媒、特に一般式(1)から(7)のようなもの及びその具体的な態様は一般に、反応する支持体の全質量に対して10~1000ppm、有利には50~500ppmのRu含量を生じる量で使用する。

【0038】

本発明による触媒の使用下におけるヒドロシリル化反応は、一般に室温、特に20と200の間の温度、有利には50~120の温度及び圧力900~1100hPaで行う。しかしこれより高いか又は低い温度及び圧力を使用することもできる。

【0039】

ポリシロキサンの架橋で、触媒を反応前にビニル官能性ポリシロキサン中でできる限り良好に均質化することが有利である。これは、外部手段によって、例えば超音波浴中で超音波処理によって行うか又は本発明によるRu触媒を好適な、有利には低沸点の、特に100より下で沸騰する有機溶剤、例えばジクロロメタン又はテトラヒドロフラン中に溶解させ、ついでビニル官能性ポリシロキサン中に混入し、ついで溶剤を真空中で溜去することによって行うことができる。

【0040】

非常に僅かな量の比較的高い温度で沸騰する、特に100以上で沸騰する、有機溶剤、例えばトルエン又はシロキサン、例えばオクタメチル-シクロテトラシロキサン(D4)、も好適であり、これは引き続き架橋すべき混合物中に残留する。

【0041】

ヒドロシリル化反応は空气中又は不活性雰囲気(窒素、アルゴン)下で実施することができるが、不活性雰囲気下での反応が有利である。

【0042】

本発明による方法又は本発明によるルテニウム触媒の使用は、通常公知技術から当業者に公知であり、例えばWalter Noll "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968; Bogdan Marciniak, "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Oxford: Pergamon Press, 1992に記載されている全てのヒドロシリル化反応で行うことができ、通常公知技術から公知のヒドロシリル化可能な、特に架橋性組成物中で使用することができる。

【0043】

本発明による触媒の使用又は本発明による方法は、低分子化合物の合成用にも好適であり、高分子化合物、特に不飽和基、特に炭素-炭素-二重結合を有するポリマーの硬化用にも好適である。

【0044】

特にC=C-官能性ポリシロキサンをSiH-官能性ポリシロキサンと又はC=C-官

10

20

30

40

50

能性オルガノシロキサンをSi-H-官能性オルガノシロキサンと反応させるようなヒドロシリル化反応で触媒作用が行われる。

【0045】

特にビニル-末端ポリジメチルシロキサンと一般式 $\text{Me}_3\text{SiO} - [\text{Si}(\text{H})(\text{Me})\text{O}]_x - \text{SiMe}_3$ (式中、 x は1~500の数、特に1~100の数を表す)の反応並びにSi-ビニル-官能性オルガノシランとSi-H-官能性オルガノシランの反応が有利である。

【0046】

本発明による方法により又は本発明による触媒の使用下でヒドロシリル化することができる、Si-ビニル-官能性オルガノシランの具体的な例としては、ビニルトリメチル-シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル-メチル-ジエトキシシラン、ビニル-メチル-ジメトキシシラン、ビニルトリクロロシランが挙げられる。

【0047】

Si-H-官能性オルガノシランの具体的な例としては、 $\text{HSi}(\text{OR}')_3$ (式中、 R' はアルキル基を表す)、 $\text{HSi}(\text{Me})_3 - x\text{Cl}_x$ (式中、 x は1~3の数を表す)及び HSiOR''_3 (式中、 R'' はアルキル又はアリール基を表す)が挙げられる。

【0048】

本発明は、更に(A)少なくとも1個の脂肪族不飽和炭素-炭素-結合を有する化合物、(B)少なくとも1個の珪素-水素-結合を有する化合物及び(D)配位子圏が少なくとも2個の無関係な炭素-炭素-結合(不飽和)配位子を有し、その際これらの配位子の少なくとも1個を sp^6 -結合アレーン配位子、 sp^6 -結合トリエン配位子、 sp^4 -結合1,5-シクロオクタジエン配位子及び sp^4 -結合1,3,5-シクロオクタトリエン配位子を含む群から選択することを特徴とするルテニウム化合物を含むヒドロシリル化可能な組成物に関する。

【0049】

ヒドロシリル化可能な組成物の有利な態様の一つでは、これは(A)脂肪族炭素-炭素-多重結合を有する基を有するポリオルガノシロキサン、(B)Si-結合の水素原子を有するポリオルガノシロキサン又は(A)及び(B)の代わりに(C)脂肪族炭素-炭素-多重結合を有するSiC-結合基及びSi-結合の水素原子を有するポリオルガノシロキサン及び(D)配位子圏が少なくとも2個の無関係な炭素-炭素-結合(不飽和)配位子を有し、その際これらの配位子の少なくとも1個を sp^6 -結合アレーン配位子、 sp^6 -結合トリエン配位子、 sp^4 -結合1,5-シクロオクタジエン配位子及び sp^4 -結合1,3,5-シクロオクタトリエン配位子を含む群から選択することを特徴とする、ルテニウム化合物を含むポリオルガノシロキサン材料である。

【0050】

その際、成分(D)のルテニウム化合物は各々ヒドロシリル化触媒(ルテニウム触媒)として作用する。有利には一般式(1)から(7)の化合物、特に1種以上の前記の具体的な態様を使用する。

【0051】

その際、ヒドロシリル化可能な組成物は特に架橋性組成物を意味する。

【0052】

ヒドロシリル化可能な組成物で記載した成分(A)、(B)又は(C)は本発明による方法で反応させる化合物(反応成分)である。本発明による組成物も本発明による方法及び使用も自体本発明によるルチウム触媒に基礎をおく。

【0053】

本発明によるヒドロシリル化法は、エネルギー供給、特に熱供給によって行う。同じことが本発明によりヒドロシリル化可能な組成物にも当てはまる。

【0054】

有利には本発明によるヒドロシリル化可能な組成物は、ビニル官能性オルガノシラン及びビニル末端ポリジメチルシロキサンを含む群から選択する、少なくとも1個の不飽和炭

10

20

30

40

50

素 - 炭素結合を有する化合物及び Si - H - 官能性ポリシロキサン及び Si - H - 官能性オルガノシランを含む群から選択する、少なくとも 1 個の珪素 - 水素 - 結合を有する化合物を含有する。

【 0 0 5 5 】

本発明は、前記の本発明によるヒドロシリル化可能な組成物、特に前記ポリオルガノシロキサン材料の架橋によって得られるシリコンエラストマーにも関する。

【 0 0 5 6 】

本発明は、前記の本発明によるヒドロシリル化可能な組成物、特に前記ポリオルガノシロキサン組成物の架橋によって得られる、塗膜、特に、例えば分離紙、はぎ取り紙及び中間差込み紙を製造するための、粘着防止塗膜にも関する。

【 0 0 5 7 】

本発明は、例えば歯科用型、接着剤、リリースライナー、平面パッキング、充填剤及び塗膜に使用可能である、本発明による方法を用いて製造したポリシロキサン - 又はオルガノシラン - 組成物にも関する。

【 0 0 5 8 】

本発明による材料中に使用される化合物 (A) 及び (B) 又は (C) は公知のようにして、架橋が可能であるように選択する。例えば化合物 (A) は少なくとも 2 個の脂肪族不飽和基を有し、シロキサン (B) は少なくとも 3 個の Si - 結合の水素原子を有するか又は化合物 (A) は少なくとも 3 個の脂肪族不飽和基を有し、シロキサン (B) は少なくとも 2 個の Si - 結合水素原子を有するか又は化合物 (A) 及び (B) の代わりに前記した比で脂肪族不飽和基及び Si - 結合の水素原子を有するシロキサン (C) を有する。

【 0 0 5 9 】

本発明により使用される化合物 (A) は、有利には少なくとも 2 個の脂肪族不飽和基を有する珪素不含の有機化合物並びに有利には少なくとも 2 個の脂肪族不飽和基を有する有機珪素化合物であってよい。本発明による材料中で成分 (A) として使用することができる有機化合物の例は、1, 3, 5 - トリビニル - シクロヘキサン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、7 - メチル - 3 - メチレン - 1, 6 - オクタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 5 - ヘキサジエン、1, 7 - オクタジエン、4, 7 - メチレン - 4, 7, 8, 9 - テトラヒドロインデン、メチルシクロペンタジエン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2, 5 - ジエン、1, 3 - ジイソプロペニルベンゼン、ビニル基含有ポリブタジエン、1, 4 - ジビニルシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリアリルベンゼン、1, 3, 5 - トリビニルベンゼン、1, 2, 4 - トリビニルシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリイソプロペニルベンゼン、1, 4 - ジビニルベンゼン、3 - メチルーヘプタジエン - (1, 5)、3 - フェニルーヘキサジエン - (1, 5)、3 - ビニルーヘキサジエン - (1, 5) 及び 4, 5 - ジメチル - 4, 5 - ジエチル - オクタジエン - (1, 7)、N, N' - メチレン - ビス - (アクリル酸アミド)、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) - プロパン - トリアクリレート、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) - プロパン - トリメタクリレート、トリプロピレングリコール - ジアクリレート、ジアリルエーテル、ジ - アリルアミン、炭酸ジアリル、N, N' - ジアリル尿素、トリアリル - アミン、トリス (2 - メチルアリル) アミン、2, 4, 6 - トリアリル

【 0 0 6 0 】

しかしながら有利には本発明によるシリコン材料は、成分 (A) として脂肪族不飽和有機珪素化合物を含有し、その際、従来付加架橋性材料中で使用された全ての脂肪族不飽和有機珪素化合物、例えば尿素セグメントを有するシリコンブロックコポリマー、アミドセグメント及び / 又はイミドセグメント及び / 又はエステル - アミド - セグメント及び / 又はポリスチレン - セグメント及び / 又はシラリール - セグメント及び / 又はカルボラ

10

20

30

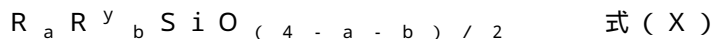
40

50

ン - セグメントを有するシリコーンブロックコポリマー及びエーテル基を有するシリコーン - グラフトコポリマーを使用することができる。

【 0 0 6 1 】

脂肪族炭素 - 炭素 - 多重結合を有する S i C - 結合基を有する有機珪素化合物 (A) としては有利には、平均一般式 (X)



[式中、R は、同一又は異なるものであってよく、脂肪族炭素 - 炭素 - 多重結合不含の、有機基を表し、R^y は、同一又は異なるものであってよく、脂肪族炭素 - 炭素 - 多重結合を有する、一価の、場合により置換された、S i C - 結合の炭化水素基を表し、a は 0、1、2 又は 3 であり、b は 0、1 又は 2 であるが、その際、合計 a + b は 3 以下であり、分子当たり平均して少なくとも 2 個の基 R^y が存在する] の単位から成る線状又は枝分かれオルガノポリシロキサンを使用する。

10

【 0 0 6 2 】

一般式 (X) 中で基 R は、一価以上の基であってよく、その際、多価基、例えば二価、三価及び四価の基、従って一般式 (X) のシロキシ単位数個、例えば 2 個、3 個又は 4 個が相互に結合している。

【 0 0 6 3 】

R は特に、一価の基 - F、- Cl、- Br、- OR^x、- CN、- SCN、- NCO 及び S i C - 結合の、場合により置換された炭化水素基 (酸素原子又は基 - C (O) - で遮断されていてよい) 並びに二価の、両側で一般式 (X) により S i - 結合した基を含む。その際、R^x は水素又は一価の、場合により置換された炭素原子 1 ~ 2 0 個を有する炭化水素基、有利には水素、アルキル基及びアリール基を表す。

20

【 0 0 6 4 】

基 R^x の例は、アルキル基、例えばメチル -、エチル -、n - プロピル -、イソ - プロピル -、1 - n - ブチル、2 - n - ブチル -、イソ - ブチル -、t - ブチル -、n - ペンチル -、イソ - ペンチル -、ネオ - ペンチル -、t - ペンチル基、ヘキシル基、例えば n - ヘキシル基、ヘプチル基、例えば n - ヘプチル基、オクチル基、例えば n - オクチル基及びイソ - オクチル基、例えば 2, 2, 4 - トリメチルペンチル基、ノニル基、例えば n - ノニル基、デシル基、例えば n - デシル基、シクロアルキル基、例えばシクロプロピル -、シクロペンチル -、シクロヘキシル -、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基、不飽和基、例えばアリル -、5 - ヘキセニル -、7 - オクテニル -、シクロヘキセニル - 及びスチリル基、アリール基、例えばフェニル基、o -、m -、p - トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基、アラルキル基、例えばベンジル基及び - 及び - フェニルエチル基である。

30

【 0 0 6 5 】

ハロゲン化基 R^x の例は、ハロゲンアルキル基、例えば 3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2' - ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基及びハロゲンアリール基、例えば o -、m - 及び p - クロロフェニル基である。

【 0 0 6 6 】

有利には R^x は、水素、アルキル基及びアリール基であるが、その際水素、メチル - 及びエチル基が特に有利である。

40

【 0 0 6 7 】

基 R が S i C - 結合の置換された炭化水素基である場合には、置換基としてハロゲン原子、燐含有基、シアノ基、- OR^x、- NR^x、- NR^x₂、- NR^x - C (O) - NR^x₂、C (O) - NR^x₂、- C (O) - NR^x、- C (O) OR^x、- SO₂ - Ph 及び - C₆F₅ (その際、R^x は前記したものを表し、Ph はフェニル基である) が有利である。

【 0 0 6 8 】

基 R の例は、アルキル基、例えばメチル -、エチル -、n - プロピル -、イソ - プロピ

50

ルー、*n*-ブチル-、イソ-ブチル-、*t*-ブチル-、*n*-ペンチル-、イソ-ペンチル-、ネオ-ペンチル-、*t*-ペンチル基、ヘキシル基、例えば*n*-ヘキシル基、ヘプチル基、例えば*n*-ヘプチル基、オクチル基、例えば*n*-オクチル基及びイソ-オクチル基、例えば2, 2, 4-トリメチルペンチル基、ノニル基、例えば*n*-ノニル基、デシル基、例えば*n*-デシル基、ドデシル基、例えば*n*-ドデシル基及びオクタデシル基、例えば*n*-オクタデシル基、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル-、シクロヘキシル-、シクロヘプチル-及びメチルシクロヘキシル基、アリール基、例えばフェニル-、ナフチル-、アンスリール-及びフェナンスリール基、アルカリール基、例えば*o*-、*m*-、*p*-トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基、及びアラルキル基、例えばベンジル基、及び-フェニルエチル基である。

10

【0069】

置換された基Rの例は、ハロゲンアルキル基、例えば3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ハロゲンアリール基、例えば*o*-、*m*-及び*p*-クロロフェニル基、 $-(CH_2)_n-N(OR^x)C(O)NR^x_2$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)NR^x_2$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R^x$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)OR^x$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)NR^x_2$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)-(CH_2)_m-C(O)CH_3$ 、 $-(CH_2)_n-NR^x$ 、 $-(CH_2)_m-NR^x_2$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-R^x$ 、 $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH(OH)-CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_m-OR^x$ 、 $-(CH_2)_n-SO_2-Ph$ 及び $-(CH_2)_n-O-C_6F_5$ （その際、 R^x はこれに関して前記したものを表し、*n*及び*m*は同一又は異なる0~10の整数であり、*Ph*はフェニル基を表す）である。

20

【0070】

二価の両側で一般式(X)によりSi結合した基であるRの例は、基Rに関して前記した一価の例から、水素原子の置換によって付加的な結合を行うことによって誘導されるようなものである。このような基の例は、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH(Ph)-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_4-C_6H_4-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_m-$ 、 $-(CH_2)_n-O_x-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O_x-(CH_2)_n-$ （その際、*x*は0又は1であり、*m*及び*n*は前記したものを表し、*Ph*はフェニル基である）である。

30

【0071】

有利には基Rは、一価の、脂肪族炭素-炭素-多重結合不含の、SiC-結合の場合により置換された炭素原子1~18個を有する炭化水素基であり、特に有利には一価の、脂肪族炭素-炭素-多重結合不含の、SiC-結合の、炭素原子1~6個を有する炭化水素基、特にメチル-又はフェニル基である。

【0072】

基 R^y は、SiH-官能性化合物を用いる付加反応（ヒドロシリル化）に使用される任意の基である。

40

【0073】

基 R^y が、SiC-結合の、置換された炭化水素基である場合には、置換基としてハロゲン原子、シアノ基及び $-OR^x$ （その際、 R^x は前記したものを表す）が有利である。

【0074】

有利には基 R^y は、炭素原子2~16個を有するアルケニル-及びアルキニル基、例えばビニル-、アリル-、メタリル-、1-プロペニル-、5-ヘキセニル-、エチニル-、ブタジエニル-、ヘキサジエニル-、シクロペンテニル-、シクロペンタジエニル-、シクロヘキセニル-、ビニルシクロヘキシルエチル-、ジビニルシクロヘキシルエチル-、ノルボルネニル-、ビニルフェニル-及びスチリル基であり、その際、ビニル-、アリル-及びヘキセニル基が特に有利に使用される。

50

【 0 0 7 5 】

成分 (A) の分子量は広い範囲で、例えば $10^2 \sim 10^6$ g / モルの間で変化してよい。従って成分 (A) は例えば比較的低分子量のアルケニル官能性オリゴシロキサン、例えば 1, 3 - ジビニル - テトラメチルジシロキサンであるが、しかし、例えば分子量 10^5 g / モル (NMR を用いて測定した数平均) を有する、鎖位又は末端位に Si - 結合のビニル基を有する高分子ポリジメチルシロキサンでもある。成分 (A) を形成する分子の構造も確定的なものではなく ; 特に高分子の、従ってオリゴマー又はポリマーのシロキサンの構造は線状、環状、枝分かれ又は樹枝状であっても、網状であってもよい。線状及び環状ポリシロキサンは有利には式 $R_3 Si O_{1/2}$ 、 $R^y R_2 Si O_{1/2}$ 、 $R^y R Si O_{2/2}$ 及び $R_2 Si O_{2/2}$ の単位から成り、その際 R 及び R^y は前記したものを表す。枝分かれ及び網状ポリシロキサンは、付加的に三官能性及び / 又は四官能性単位を含有し、その際式 $R Si O_{3/2}$ 、 $R^y Si O_{3/2}$ 及び $Si O_{4/2}$ のようなものが有利である。もちろん、成分 (A) の基準を満たす異なるシロキサンの混合物を使用することもできる。

10

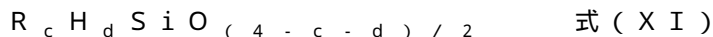
【 0 0 7 6 】

成分 (A) として四官能性の、実質的に線状の、各々 25 で $0.01 \sim 500000$ Pa · s、特に有利には $0.1 \sim 100000$ Pa · s の粘度を有するポリジオルガノシロキサンの使用が特に有利である。

【 0 0 7 7 】

有機珪素化合物 (B) として、これまで付加架橋性材料中で使用されてきた全ての水素官能性有機珪素化合物を使用することができる。Si - 結合の水素原子を有するオルガノポリシロキサン (B) として、有利には平均一般式 (X I)

20



[式中、R は同一又は異なるものであってよく、前記したものを表し、c は 0、1、2 又は 3 であり、d は 0、1 又は 2 であり、その際、合計 $c + d$ は 3 以下であり、分子当たり平均 2 個の Si - 結合の水素原子が存在する] の単位から成る線状、環状又は枝分かれオルガノポリシロキサンを使用する。

【 0 0 7 8 】

有利には本発明により使用されるオルガノポリシロキサン (B) はオルガノポリシロキサン (B) の全質量に対して $0.04 \sim 1.7$ 質量 % の範囲の Si - 結合の水素を含有する。

30

【 0 0 7 9 】

成分 (B) の分子量も広い範囲で、例えば $10^2 \sim 10^6$ g / モルの間で変化してよい。従って成分 (B) は例えば比較的低分子量の SiH - 官能性オリゴシロキサン、例えばテトラメチルジシロキサンであるが、しかし、鎖位又は末端位に SiH - 基を有する高分子ポリジメチルシロキサン又は SiH - 基を有するシリコーン樹脂でもある。成分 (B) を形成する分子の構造も確定的なものではなく ; 特に高分子の、従ってオリゴマー又はポリマーの SiH - 含有シロキサンの構造は、線状、環状、枝分かれ又は樹枝状であっても、網状であってもよい。線状及び環状ポリシロキサンは、有利には式 $R_3 Si O_{1/2}$ 、 $H R_2 Si O_{1/2}$ 、 $H R Si O_{2/2}$ 及び $R_2 Si O_{2/2}$ の単位から成り、その際 R は前記したものを表す。枝分かれ及び網状ポリシロキサンは、付加的に三官能性及び / 又は四官能性単位を含有し、その際式 $R Si O_{3/2}$ 、 $H Si O_{3/2}$ 及び $Si O_{4/2}$ のようなものが有利である。もちろん、成分 (B) の基準を満たす異なるシロキサンの混合物を使用することもできる。特に成分 (B) を形成する分子は必須の SiH - 基に付加的の場合により同時に脂肪族不飽和基を含有してもよい。低分子 SiH - 官能性化合物、例えばテトラキス (ジメチル - シロキシ) シラン及びテトラメチルシクロテトラシロキサン並びに 25 で粘度 $10 \sim 10000$ mPa · s を有する高分子、SiH - 含有シロキサン、例えばポリ (ヒドロゲンメチル) シロキサン及びポリ (ジメチルヒドロゲンメチル) シロキサン又はメチル基の一部が 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル - またはフェニル基により置換されている同じような SiH - 含有化合物の使用が特に有利である。

40

50

【 0 0 8 0 】

成分 (B) は有利には、 SiH -基対脂肪族不飽和基のモル比が $0.1 \sim 20$ 、特に有利には $1.0 \sim 5.0$ であるような量で本発明による架橋性シリコン材料中に含有される。

【 0 0 8 1 】

本発明により使用される成分 (A) 及び (B) は市販製品であるか又は化学で慣用の方法により製造可能である。

【 0 0 8 2 】

成分 (A) 及び (B) の代わりに本発明による材料は、脂肪族炭素 - 炭素 - 多重結合及び Si -結合の水素原子を有するオルガノポリシロキサン (C) を含有することができる

10

【 0 0 8 3 】

シロキサン (C) を使用する場合には、有利には式 $\text{R}_g \text{SiO}_{4-g/2}$ 、 $\text{R}_h \text{R}^y \text{SiO}_{3-h/2}$ 及び $\text{R}_i \text{HSiO}_{3-i/2}$ [式中、 R 及び R^y は前記したものを表し、 g は $0, 1, 2$ 又は 3 であり、 h は $0, 1$ 又は 2 であり、 i は $0, 1$ 又は 2 であるが、その際分子当たり少なくとも 2 個の基 R^y 及び少なくとも 2 個の Si -結合の水素原子が存在するという条件である] の単位から成るようなものである。

【 0 0 8 4 】

オルガノポリシロキサン (C) の例は、 $\text{SiO}_{4/2}$ -、 $\text{R}_3 \text{SiO}_{1/2}$ -、 $\text{R}_2 \text{R}^y \text{SiO}_{1/2}$ - 及び $\text{R}_2 \text{HSiO}_{1/2}$ - 単位から成るようなもの、いわゆる MQ-樹脂 (その際、この樹脂は付加的に $\text{RSiO}_{3/2}$ - 及び $\text{R}_2 \text{SiO}$ - 単位を含有することができる) 並びに主として $\text{R}_2 \text{R}^y \text{SiO}_{1/2}$ -、 $\text{R}_2 \text{SiO}$ - 及び RHSiO - 単位 (式中、 R 及び R^y は前記したものを表す) から成る線状オルガノポリシロキサンである

20

【 0 0 8 5 】

オルガノポリシロキサン (C) は有利には、各々 25 で平均粘度 $0.01 \sim 500000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、特に有利には $0.1 \sim 100000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を有する。オルガノポリシロキサン (C) は化学で慣用の方法により製造可能である。

【 0 0 8 6 】

成分 (A) から (D) の他に本発明による硬化性組成物はなお、付加架橋性材料の製造用にこれまで使用されてきたその他の全ての物質を含有することができる。

30

【 0 0 8 7 】

成分 (E) として本発明による材料中で使用することができる強化充填剤の例は、少なくとも $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する熱分解法又は沈降珪酸並びにカーボンブラック及び活性炭素、例えばファーネスブラック及びアセチレン - ブラックであり、その際少なくとも $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する熱分解法又は沈降珪酸が有利である。

【 0 0 8 8 】

前記珪酸充填剤は親水性特性を有してよく又は公知方法により疎水性化されていてもよい。親水性充填剤の混入の場合には疎水化剤の添加が必要である。

【 0 0 8 9 】

本発明による架橋性材料の活性強化充填剤 (E) の含量は、 $0 \sim 70$ 質量%、有利には $0 \sim 50$ 質量%である。

40

【 0 0 9 0 】

本発明による組成物、特にポリオルガノシロキサン材料は、場合により成分 (F) としてその他の添加物を 70 質量%までの割合、有利には $0.0001 \sim 40$ 質量%含有することができる。これらの添加物は例えば不活性充填剤、シロキサン (A)、(B) 及び (C) とは異なる樹脂状ポリオルガノシロキサン、分散助剤、溶剤、定着剤、顔料、色料、可塑剤、有機ポリマー、熱安定剤などであってよい。これには添加物、例えば石英粉末、珪藻土、粘土、白亜、リトポン、カーボンブラック、石墨、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、炭酸の金属塩、金属粉、繊維、例えばガラス繊維、人造繊維、プラスチック粉

50

末、色料、顔料などが挙げられる。

【0091】

本発明による組成物、特にオルガノポリシロキサン材料の製造は、公知方法により例えば個々の成分の均質な混合によって行うことができる。その際、順序は任意であるが、本発明によるルテニウム触媒(D)と(A)及び(B)又は(C)、場合により(E)及び(F)から成る混合物との均質な混合が有利である。その際本発明により使用されるルテニウム触媒(D)は固体として又はいわゆるバッチとして - 少量の(A)又は(A)と(E)と均質に混合して - 加えることができる。その際、混合は(A)の粘度に応じて例えば攪拌機、溶解機、ローラ又は混練機で行う。

【0092】

次に本発明による方法及び本発明による組成物の本発明による使用を詳説するが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0093】

実施例

例1：3 - ビニルヘプタメチルトリシロキサンを用いる $\text{HMe}_2\text{SiO} - [\text{SiMe}_2\text{O}]_x - \text{SiMe}_2\text{H}$ (x = 13) (H - ポリマー13) のヒドロシリル化

H - ポリマー13 3.8 g (約4ミリモル) 及び3 - ビニルヘプタメチルトリシロキサン 1.99 g (8ミリモル) から成る混合物に相応する量のRu - 触媒 (Ru 300 ppm) を加え、120 °C でアルゴン雰囲気下で攪拌する。ヒドロシリル化反応の分析 (変換率、選択性、収率) は $^1\text{H} - \text{NMR}$ により行う。

【0094】

10

20

【表 1】

触媒	反応時間	変換率	選択性	収率
Ru (η^4 -COD) (η^6 -COT)	1 時間	100	71	71
Ru (η^4 -COD) (2-メタリル) ₂	1 時間	100	65	65
Ru (η^6 -p-シメン) (η^4 -COD)	1 時間	91	83	76
Ru (η^6 -トルエン) (dmfm) ₂	1 時間	99	87	86
Ru (η^6 -C ₆ H ₆) (η^4 -C ₆ H ₈)	1 時間	48	79	38
Ru (η^6 -C ₆ H ₆) (η^4 -C ₆ H ₈)	2 時間	69	84	58
(η^5 -Cp*) Ru (Cl) (η^4 -COD)	1 時間	69	69	48
(η^5 -Cp*) Ru (Cl) (η^4 -COD)	2 時間	84	70	58
比較例				
Ru (PPh ₃) ₃ Cl ₂	2 時間	72	19	14
Ru (CO) ₃ (PPh ₃) ₂	2 時間	75	72	54
RuCl ₃ * 3 H ₂ O	2 時間	2	20	1
K ₂ RuCl ₅ * X H ₂ O	2 時間	65	75	49
[RuCl ₂ (CO) ₃] ₂	2 時間	93	13	12
CpRu (PPh ₃) ₂ Cl	2 時間	66	44	29
[Pt ₂ (TMDVS) ₃], "カールステット触媒" (100 ppm Pt)	1 時間	100	91	91

記号説明：COD = 1, 5 - シクロオクタジエン；COT = 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン；dmfm = ジメチルフマレート；(η^4 -C₆H₈) = 1, 3 - シクロヘキサジエン；Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル；TMDVS = テトラメチル - ジビニルジシロキサン

【0095】

例 2：120 で SiH - 官能性ポリシロキサンを用いる， - ジビニル - ポリジメチルシロキサンの架橋

， - ジビニル - ポリジメチルシロキサン、粘度 = 500 mPa · s (Wacker - interner Name VIPO 500) 10 g に Ru - 触媒 (バッチの全質量に対して Ru 300 ppm) を加え、丸底フラスコ中で超音波処理下で強力に混合し、式 Me₃SiO - [Si(H)Me - O]₄₈ - SiMe₃ の SiH - 官能性ポリシロキサン (Wacker - interner Name Vernetzer V24) 250 mg を加え、もう一度強力に混合する。

【0096】

バッチを前もって温度調整した油浴中で 120 及び 500 r . p . m でアルゴン下で攪拌する。ゲル化過程が進んで "磁気攪拌機フィッシュ (Magnetruehrfishch)" でもはや十分な攪拌ができなくなるまでの時間を測定する。

【0097】

【表 2】

触媒	ゲル化時間
Ru (η^4 -COD) (η^6 -COT)	25 秒
Ru (η^4 -COD) (2-メタリル) ₂	1 分 45 秒
Ru (η^6 -p-シメン) (η^4 -COD)	2 分 40 秒
Ru (η^6 -C ₆ H ₆) (η^4 -C ₆ H ₈)	5 分
(η^5 -Cp*) Ru (Cl) (η^4 -COD)	8 分 30 秒
比較例	
[(p-シモール) RuCl ₂] ₂	38 分
Ru (CO) ₃ (PPh ₃) ₂	> 5 時間
K ₂ RuCl ₅ * x H ₂ O	> 5 時間
RuCl ₃ * 3 H ₂ O	> 5 時間
[Pt ₂ (TMDVS) ₃], “カールステット触媒” (100 ppm Pt)	< 5 秒

10

記号説明：COD = 1, 5 - シクロオクタジエン；COT = 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン；(η^4 -C₆H₈) = 1, 3 - シクロヘキサジエン；Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル；TMDVS = テトラメチル - ジビニルジシロキサン

20

【0098】

例 3：室温（約 20℃）で SiH - 官能性ポリシロキサンを用いる、ジビニル - ポリジメチルシロキサンの架橋

例 2 からのバッチをアルゴン下室温（約 20℃）で放置し、系がもはや流動性でなくなるまでの時間（“ポットライフ”）を測定する。

【0099】

【表 3】

触媒	“ポットライフ”
Ru (η^4 -COD) (η^6 -COT)	1 分
Ru (η^4 -COD) (2-メタリル) ₂	2 時間 10 分
Ru (η^6 -C ₆ H ₆) (η^4 -C ₆ H ₈)	8 時間
比較例	
[(p-シモール) RuCl ₂] ₂	> 1 日
Ru (CO) ₃ (PPh ₃) ₂	> 1 日
K ₂ RuCl ₅ * x H ₂ O	> 1 日
RuCl ₃ * 3 H ₂ O	> 1 日

30

40

記号説明：COD = 1, 5 - シクロオクタジエン；COT = 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン；(η^4 -C₆H₈) = 1, 3 - シクロヘキサジエン

【0100】

例 4：薄層中 120℃ で SiH - 官能性ポリシロキサンを用いる、ジビニル - ポリジメチルシロキサンの架橋

50

例 2 からのバッチをワイヤドクター (60 μ) を用いてガラススライドガラス上に層として塗布し、ヒートベンチ上で 120 に温度を調節する。架橋の品質をスミア - 又はラブオフ試験により測定するが、これは一定時間後に実施し、その際下記の基準により点数をつける：6：液状系、5：架橋した区域を有する液状系、4：1回の指擦過後に破壊される架橋層、3：2～4回の指擦過後に破壊される架橋層、2：>4回の指擦過後に破壊される架橋層、1：指擦過によってもはや破壊することができない架橋層

【表 4】

触媒	スライドガラス
Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT)	室温で直ちに粘度が上昇するために、Ru 300 ppm を有する塗膜は不可能
Ru(η^6 -C ₆ H ₆)(η^4 -C ₆ H ₈)	30 秒：5 5 分：4
Ru(η^4 -COD)(2-メタリル) ₂	5 秒：5 10 秒：4 30 秒：3 10 分：2
比較例	
Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂	10 分：6

10

20

【0101】

例 5：溶剤添加下における薄層中 120 で SiH-官能性ポリシロキサンを用いる、ジビニル-ポリジメチルシロキサンの架橋、ジビニル-ポリジメチルシロキサン、粘度 = 500 mPa·s (Wacker-interner Name VIPO 500) 10 g に有機溶剤中の Ru-触媒 (バッチの全質量に対して Ru 300 ppm) の溶液を加え、強力に混合する。引き続き均質な混合物を真空中で 10⁻² パールで 15 分間攪拌し、常圧で式 Me₃SiO-[Si(H)Me-O]₄₈-SiMe₃ の SiH-官能性ポリシロキサン (Wacker-interner Name Vernetzer V24) 250 mg を加え、もう一度強力に混合する。

30

【0102】

例 4 と同様にして、バッチをワイヤドクター (60 μ) を用いてガラススライドガラス上に層として塗布し、ヒートベンチ上で 120 に温度を調節する。

40

【0103】

架橋の品質を一定時間後にスミア - 又はラブオフ試験により測定するが、その際例 4 に記載の基準により点数をつける：

【表 5】

触媒	溶剂量	スライドガラス
Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT) / THF	1.5 質量% THF	7 秒 : 1
Ru(η^6 -p-シメン)(η^4 -COD) / トルエン	2 質量% トルエン	30 秒 : 3 2 分 : 2 4 分 : 1
Ru(η^6 -C ₆ H ₆)(η^4 -C ₆ H ₈) / CH ₂ Cl ₂	1 質量% CH ₂ Cl ₂	20 秒 : 5 1 分 : 4 10 分 : 3 20 分 : 2
Ru(η^4 -COD)(2-メタリル) ₂ / CH ₂ Cl ₂	0.5 質量% CH ₂ Cl ₂	5 秒 : 5 10 秒 : 4 30 秒 : 3 1 分 : 2 10 分 : 1

10

20

記号説明：COD = 1, 5 - シクロオクタジエン；COT = 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン；THF = テトラヒドロフラン；(η^4 -C₆H₈) = 1, 3 - シクロヘキサジエン

例 5 から、溶剤の助けによる均質化が層形成に関して有利である（例 4 の溶剤なしの相応する例を参照にされたい）ことが明らかである。

【0104】

例 6：Ru 50 ppm を有する触媒として Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT) の使用下における薄層中 120 で SiH-官能性ポリシロキサンを用いる，-ジビニル-ポリジメチルシロキサンの架橋

30

例 4 と同様にして Ru 50 ppm を有する触媒として Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT) の使用下で行う。

【0105】

【表 6】

触媒	スライドガラス
Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT)	30 秒 : 5 1 分 : 4 20 分 : 3

40

記号説明：COD = 1, 5 - シクロオクタジエン；COT = 1, 3, 5 - シクロオクタトリエン

例 6 から、Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT) を用いて既に Ru 50 ppm で架橋層を製造することができることが明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 F 7/08 (2006.01) C 0 7 F 7/08 X

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 マルコ ホフマン

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン フリードリヒ・ハッカー・シュトラッセ 6エー

(72)発明者 ハンス・ユルゲン エーベルレ

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン アルフレート・クービン・ヴェーク 44

(72)発明者 ヨハン ヴァイス

ドイツ連邦共和国 ザウアーラッハ ヴァルベルクシュトラッセ 14 アー

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平06-157555(JP,A)

特開2003-300993(JP,A)

特開平09-059290(JP,A)

特開平06-263780(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00-83/16

B01J 31/00-31/40

C08G 77/00-77/62

C07F 7/00-7/30