

(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
2013 年 5 月 16 日(16.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/069449 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/32 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077329
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 23 日(23.10.2012)
- (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 2011-244554 2011 年 11 月 8 日(08.11.2011) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高瀬 顕司(TAKASE, Kenji); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 北 浩(KITA, Hiroshi); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR STABILIZING SILANOL-CONTAINING POLYSILOXANE SOLUTION, METHOD FOR PRODUCING STABLE SILANOL-CONTAINING POLYSILOXANE SOLUTION, AND STABLE SILANOL-CONTAINING POLYSILOXANE SOLUTION

(54) 発明の名称: シラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液の製造方法及び安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液

(57) Abstract: In the present invention, a silanol-containing polysiloxane solution comprising silanol-containing polysiloxane is treated with a cation exchange resin in the presence of an alcohol solvent.

(57) 要約: シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理する。



WO 2013/069449 A1

明 細 書

発明の名称：

シラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液の製造方法及び安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液

技術分野

[0001] 本発明は、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液の製造方法及び安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液に関するものであり、特にシラノール基含有ポリシロキサンの分子量の安定化方法に関するものである。

背景技術

[0002] 反射防止膜等のコーティング剤等として使用されるシラノール基含有ポリシロキサンの製造方法として、重縮合触媒の存在下で、シリコン化合物、好ましくはシリコンに結合したアルコキシ基を有するシロキサン又はシランを重縮合反応させる方法が知られている。

[0003] しかし、この方法で製造されるシラノール基含有ポリシロキサン溶液は、重縮合触媒を不活性化するか又は除去してさえも、保存安定性が悪く、例えば、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量が増加し続けることがある。このように保存安定性が悪いと、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を貯蔵または移送する際に、大きな問題となり得る。

[0004] シラノール基含有ポリシロキサン溶液を安定化する方法として、添加剤を添加する方法や溶媒を変更する方法が知られている。具体的には、シロキサンポリマーの重合前または重合の間にアルコールを添加することで、シロキサンポリマーの粘度を安定化する方法（特許文献1参照）や、溶媒を一定範囲の比誘電率を有する比較的分極の小さい極性溶剤にすることで、室温においても縮合せず、保存安定化が極めて優れ、経時変質し難い、シラノール基含有オルガノポリシロキサン樹脂の組成物を提供する方法（特許文献2参照）

）が開示されている。しかし、特許文献1や特許文献2のように添加剤を添加する方法や溶媒を変更する方法では、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の保存安定性が不十分であり、他の安定化方法が求められている。

[0005] なお、溶液のゲル化が抑制あるいは防止されたケイ素含有溶液を得ることを目的とし、アルコキシシランを加水分解や縮合する際の触媒として含水H型陽イオン交換樹脂を用いる技術が開示されているが（特許文献3参照）、この特許文献3の方法は、含水H型陽イオン交換樹脂を、アルコキシシランを重縮合する際の触媒として用いるものであり、重縮合反応が終了した後のシラノール基含有ポリシロキサン溶液を陽イオン交換樹脂によって処理するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9－137061号公報
特許文献2：特開平10－218995号公報
特許文献3：特開平3－126612号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の保存安定性を顕著に向上させることができるシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液の製造方法及び安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理することによって、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量の保存安定性を大幅に向上することが出来ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、

1. シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理するシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、

2. アルコール溶媒が多価アルコールモノエーテル系溶媒である 1. に記載のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、

3. アルコール溶媒がプロピレングリコールモノアルキルエーテルである 1. に記載のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、

4. アルコール溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノエチルエーテルから選択される少なくとも一種である 1. に記載のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法、

5. シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理する工程を有する安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液の製造方法、

6. シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理することにより得られる安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理することによって、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量を安定化し、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の保存安定性を大幅に向上することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法は、シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理するものである。

[0012] 本発明で安定化させる対象であるシラノール基含有ポリシロキサン溶液と

しては、シラノール基（ $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ ）を含有するポリシロキサン溶液であれば特に制限はない。シラノール基を含有するポリシロキサンとしては、アルコキシ基を有するシロキサン又はシランであるアルコキシシランを1種または2種以上重縮合させたポリシロキサンが挙げられる。シラノール基を有するポリシロキサンの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン等

のジアルコキシシラン、及び、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン等のパーフルオロアルキル基を有するアルコキシシランから選ばれる1種または2種以上を重合させたポリシロキサンが挙げられる。

[0013] なお、アルコキシシランを重縮合させる際の反応溶媒は特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシドなどの水と任意の割合で相溶する極性溶媒や、水が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

[0014] また、アルコキシシランを重縮合させる際に、重縮合触媒を用いることが好ましい。重縮合触媒としては、塩酸等の酸触媒が挙げられる。なお、この重縮合触媒は、本発明においては、陽イオン交換樹脂で処理する前に除去されるものである。

[0015] シラノール基含有ポリシロキサン溶液の溶媒としては、上記アルコキシシランを重縮合させる際の反応溶媒と同じ溶媒や、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。例えば、重縮合の反応溶媒や重縮合反応により生成する溶媒が、目的とするシラノール基含有ポリシロキサン溶液の溶媒である場合は、重縮合反応により得られた溶液そのものをシラノール基含有ポリシロキサン溶液としてもよい。また、引火性などの溶媒の危険性を考慮して、危険性がより低い溶媒に置換する等、重縮合の反応溶媒や生成した溶媒を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の重縮合の反応溶媒や生成する溶媒とは別の溶媒に置換してもよい。

[0016] このようなシラノール基含有ポリシロキサン溶液を陽イオン交換樹脂で処

理する際に存在させるアルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、メチルイソブチルカルビノール、*sec*-ヘプタノール、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル等のモノアルコール系溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ

ーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールモノエーテル系溶媒等が挙げられる。特に、多価アルコールモノエーテル系溶媒等が、シラノール基含有ポリシロキサンとの溶解性の点で好ましい。アルコール溶媒は、1種または2種以上を用いることができる。

[0017] なお、上記アルコール溶媒と共に、本発明の効果を損なわない範囲で、*n*ーペンタン、*i*ーペンタン、*n*ーヘキサン、*i*ーヘキサン、*n*ーヘプタン、*i*ーヘプタン、2, 2, 4ートリメチルペンタン、*n*ーオクタン、*i*ーオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*ープロピルベンゼン、*i*ープロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*ーブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*ープロピルベンゼン、*n*ーアミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*ープロピルケトン、メチル-*n*ーブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*ーブチルケトン、メチル-*n*ーペンチルケトン、エチル-*n*ーブチルケトン、メチル-*n*ーヘキシルケトン、ジ-*i*ーブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン (FENCHONE) 等のケトン系溶媒、エチルエーテル、*i*ープロピルエーテル、*n*ーブチルエーテル、*n*ーヘキシルエーテル、2ーエチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2ープロピレンオキシド、ジオキソラン、4ーメチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ n -ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸 n -プロピル、酢酸 i -プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -ブチル、酢酸 sec -ブチル、酢酸 n -ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸 sec -ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸ヘキシル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n -ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n -ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸 i -アミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ n -ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -プロピル、乳酸イソプロピル

、乳酸 *n*－ブチル、乳酸イソブチル、乳酸 *n*－アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒、*N*－メチルホルムアミド、*N*，*N*－ジメチルホルムアミド、*N*，*N*－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*－メチルアセトアミド、*N*，*N*－ジメチルアセトアミド、*N*－メチルプロピオンアミド、*N*－メチルピロリドン等の含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3－プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒や、水等を1種又は2種以上用いてもよい。

[0018] このようなアルコール溶媒は、陽イオン交換樹脂による処理の前または同時に、シラノール基含有ポリシロキサン溶液に添加すればよい。または、このようなアルコール溶媒で、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の溶媒を置換してもよい。

[0019] なお、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の溶媒がアルコール溶媒の場合は、陽イオン交換樹脂による処理の対象であるシラノール基含有ポリシロキサン溶液にあらためてアルコール溶媒を添加しなくてもよく、そのまま陽イオン交換樹脂による処理に供するようにしてもよいが、勿論、シラノール基含有ポリシロキサン溶液にさらにアルコール溶媒を添加してもよい。シラノール基含有ポリシロキサン溶液の溶媒と、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を陽イオン交換樹脂で処理する際に存在させるアルコール溶媒との比は特に限定されないが、例えば、質量比で、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の溶媒：シラノール基含有ポリシロキサン溶液を陽イオン交換樹脂で処理する際に存在させるアルコール溶媒＝1：1～99程度とすればよい。

[0020] 次に、このようにして調製された溶液を、陽イオン交換樹脂で処理する。このように、シラノール基含有ポリシロキサン溶液をアルコール溶媒の存在下において陽イオン交換樹脂で処理することにより、アルコール溶媒の存在下で陽イオン交換樹脂によって処理しない場合と比較して、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量の変化を抑制することができ、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を顕著に安定化することができる。本発明の安定化方法

によりシラノール基含有ポリシロキサン溶液を顕著に安定化することができる理由は詳しくは不明であるが、陽イオン交換樹脂が、シラノール基含有ポリシロキサンの活性部位であるシラノール部位のアルコール溶媒によるキャッピングの触媒となっているためと推測される。なお、シラノール基含有ポリシロキサン溶液をアルコールの存在下で陰イオン交換樹脂により処理しても、シラノール基含有ポリシロキサンを本発明のように安定化させることはできない。

[0021] 陽イオン交換樹脂としては、特に制限はなく、強酸性陽イオン交換樹脂でも、弱酸性陽イオン交換樹脂でもよい。通常用いられているもの、例えば市販品の水素型陽イオン交換樹脂、具体的には、例えば *A m b e r l i s t* (オルガノ株式会社 登録商標)、*ダイヤイオン* (三菱化学株式会社 登録商標)、*M o n o s p h e r e* (ダウ・ケミカル社 登録商標) 等を用いることができる。ただし、陽イオン交換樹脂の含水率は、低い、例えば9質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは7質量%以下である。陽イオン交換樹脂の含水率が高いと、安定なアルコキシシランから不安定なシラノール側に平衡が偏るためか、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量が変化しやすくなり、シラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化の効果が小さくなるためである。含水率が低い陽イオン交換樹脂は、例えば、含水の陽イオン交換樹脂を、陽イオン交換樹脂による処理の際に存在させるアルコール溶媒等のアルコールで洗浄することにより、得ることができる。

[0022] シラノール基含有ポリシロキサン溶液を、陽イオン交換樹脂で処理する方法としては、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を、陽イオン交換樹脂を充填したカラム内に流通させる方法や、陽イオン交換樹脂をシラノール基含有ポリシロキサン溶液に添加して攪拌する方法等が挙げられる。その場合、陽イオン交換樹脂は処理後に濾過等を取り除く。

[0023] 陽イオン交換樹脂の量としては、シラノール含有ポリシロキサン100質量部に対して、5質量部～80質量部が好ましく、10質量部～50質量部が更に好ましい。

- [0024] また、アルコール溶媒の存在量は、シラノール含有ポリシロキサン 1 質量部に対して、1～99 質量部であることが好ましい。
- [0025] また、陽イオン交換樹脂で処理する際の温度としては、0℃～50℃が好ましく、5℃～25℃がより好ましい。
- [0026] 陽イオン交換樹脂で処理する際の時間としては、5分～24時間が好ましく、1時間～10時間がより好ましい。
- [0027] ここで、特許文献3の実施例において、アルコキシシランを重縮合する際の触媒として含水H型陽イオン交換樹脂を用い、アルコキシシランの溶液に含水H型陽イオン交換樹脂を添加した後、2～7日間放置している。しかしながら、特許文献3においては、アルコキシシラン（単量体）の重縮合反応の時に含水H型陽イオン交換樹脂が存在し、この含水H型陽イオン交換樹脂は基本的にアルコキシシランの重縮合反応の触媒として働くものであり、製造されるアルコキシシランの重合体（ポリシロキサン）の分子量は変化し続けると思われる。一方、本発明においては、陽イオン交換樹脂で処理する対象はシラノール基含有ポリシロキサン、すなわち、重縮合を完了させて重合体にした後のものである。したがって、特許文献3は、本発明のように、シラノール基を有するポリシロキサン溶液を陽イオン交換樹脂により処理するものではなく、また、特許文献3の実施例に記載された2～7日間の放置によって本発明と同様の現象が生じているものでもない。なお、特許文献3は、ゲル化の有無によって安定化していることを示しているが、ゲル化が無いからといってポリシロキサンの分子量が安定化されているとは限らない。
- [0028] また、特許文献3においては、特許文献3の実施例に示すように含水率が高いイオン交換樹脂が必須である。これは、特許文献3が原料のアルコキシシランモノマーを加水分解して重縮合させる必要があるためである。一方、本発明においては、上述したように、縮合反応させた後の重合体であるシラノール基含有ポリシロキサンに対して陽イオン交換樹脂によって処理させるため、水を入れる必要は無く、ほとんど水を含まない陽イオン交換樹脂を用いることができるものである。

[0029] このように、シラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理することにより、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量の変化が抑制され保存安定性が良好になったシラノール基含有ポリシロキサン溶液、すなわち、安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液が製造される。このような安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液は、長期間経過後も分子量がほとんど変化しないため、貯蔵または移送した後も、好適に使用することができる。

実施例

[0030] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明の解釈はこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

[0031] (実施例 1 ～ 4 及び比較例 1)

3000 mL の四つ口フラスコに、テトラエトキシシラン (TEOS) 601.5 g (2887 mmol)、メチルトリエトキシシラン (MTEOS) 273.6 g (1333 mmol)、フェニルトリメトキシシラン (PhTMOS) 44.1 g (222 mmol) 及びアセトン 1324 g を仕込み、羽根攪拌下に 10℃ に冷却し、0.01 N 塩酸 292.2 g を 10 ～ 20℃ で 20 分かけて滴下し、62℃ まで昇温、4 時間攪拌した。この溶液に、PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 1766 g を添加しながら 40 ～ 60℃ にて減圧濃縮することで、アセトン、塩化水素、水、エタノール、メタノールから PGMEA への置換を行い、806.3 g のシラノール基含有ポリシロキサンの PGMEA 溶液を得た。また、この置換により、重縮合触媒である塩酸も除去される。このシラノール基含有ポリシロキサンの PGMEA 溶液を PGME (プロピレングリコールモノメチルエーテル) 1021.3 g で希釈することによって、シラノール基含有ポリシロキサンの PGME / PGMEA 溶液を得た。なお、このシラノール基含有ポリシロキサンの PGME / PGMEA 溶液を比較例 1 のポリマー溶液とした。

[0032] 次に、シラノール基含有ポリシロキサンの PGME / PGMEA 溶液を、

下記の表 1 の条件にて、陽イオン交換樹脂で処理した。なお、陽イオン交換樹脂は、PGMEにて洗浄して含水率を 7 質量%にしたものを、シラノール基含有ポリシロキサン PGME / PGMEA 溶液に対して 20 質量%となる量使用した。また、陽イオン交換樹脂での処理は、陽イオン交換樹脂をシラノール基含有ポリシロキサンの PGME / PGMEA 溶液に投入して 4 時間攪拌する処理とした。その後、陽イオン交換樹脂を濾過によって除去して、実施例 1 ～ 4 の各ポリマー溶液（安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液）を得た。

[0033] 得られた実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 の各ポリマー溶液を室温（23℃）で 7 日間保存し、ポリマー溶液製造直後（表中「0 日後と記載」）及び 7 日間経過後（表中「7 日後」と記載）におけるシラノール基含有ポリシロキサンの分子量を測定した。結果を表 1 に示す。また、0 日後に対する 7 日後の分子量の増加率も表 1 に示す。

[0034] [表1]

	陽イオン交換樹脂処理条件		室温保存後の分子量 (Mw)		分子量 (Mw) の増加率 (7 日後)
	陽イオン交換樹脂	処理温度	0 日後	7 日後	
実施例 1	Amberlyst 15JWET	7℃	1420	1460	3%
実施例 2	Amberlyst 15JWET	23℃	1440	1490	3%
実施例 3	Monosphere 650C	7℃	1410	1470	4%
実施例 4	Monosphere 650C	23℃	1420	1470	4%
比較例 1	処理なし	処理なし	1440	2090	45%

Amberlyst 15JWET（登録商標）：オルガノ社製 水素型陽イオン交換樹脂

Monosphere 650C（登録商標）：ダウ・ケミカル社製 水素型陽イオン交換樹脂

[0035] （実施例 5 及び比較例 2）

1000 mL の四つ口フラスコに、テトラエトキシシラン（TEOS）185.1 g（888.4 mmol）及びアセトン 264.9 g を仕込み、羽根攪拌下に 10℃ に冷却し、0.01 N 塩酸 58.43 g を 10 ～ 20℃ で 20 分かけて滴下し、62℃ まで昇温、4 時間攪拌した。この溶液に、PGMEA 353.3 g を添加しながら 40 ～ 60℃ にて減圧濃縮することで、アセトン、塩化水素、水、エタノールから PGMEA への置換を行い、159.4 g のシラノール基含有ポリシロキサンの PGMEA 溶液を得た。また

、この置換により、重縮合触媒である塩酸も除去される。このシラノール基含有ポリシロキサン溶液のPGMEA溶液をPGME 197.3 gで希釈することによって、シラノール基含有ポリシロキサンのPGME/PGMEA溶液を得た。なお、このシラノール基含有ポリシロキサンのPGME/PGMEA溶液を比較例2のポリマー溶液とした。

[0036] 次に、シラノール基含有ポリシロキサンのPGME/PGMEA溶液を、下記の表2の条件にて、陽イオン交換樹脂で処理した。なお、陽イオン交換樹脂は、PGMEにて洗浄して含水率を7質量%にしたものを、シラノール基含有ポリシロキサンのPGME/PGMEA溶液に対して20質量%となる量使用した。また、陽イオン交換樹脂での処理は、陽イオン交換樹脂をシラノール基含有ポリシロキサンのPGME/PGMEA溶液に投入して4時間攪拌する処理とした。その後、陽イオン交換樹脂を濾過によって除去して、実施例5のポリマー溶液（安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液）を得た。

[0037] 得られた実施例5及び比較例2の各ポリマー溶液を室温（23℃）で6日間保存し、ポリマー溶液製造直後（表中「0日後と記載」）、2日間経過後（表中「2日後」と記載）及び6日間経過後（表中「6日後」と記載）におけるシラノール基含有ポリシロキサンの分子量を測定した。結果を表2に示す。また、0日後に対する6日後の分子量の増加率も表2に示す。

[0038] [表2]

	陽イオン交換樹脂処理条件		室温保存後の分子量 (Mw)			分子量 (Mw) の増加率 (6日後)
	陽イオン交換樹脂	処理温度	0日後	2日後	6日後	
実施例5	Amberlyst 15JWET	7℃	2110	2170	2300	9%
比較例2	処理なし	処理なし	2300	3870	6670	190%

Amberlyst 15JWET（登録商標）：オルガノ社製 水素型陽イオン交換樹脂

[0039] （実施例6及び比較例3）

1000 mLの四つ口フラスコに、テトラエトキシシラン（TEOS）129.6 g（621.9 mmol）、メチルトリエトキシシラン（MTEOS）39.6 g（222.1 mmol）、フェニルトリメトキシシラン（P

h TMOS) 8.64 g (43.5 mmol)、N-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ベンゼンスルホンアミド 0.32 g (0.89 mmol) 及びアセトン 267.2 g を仕込み、羽根攪拌下に 10℃ に冷却し、0.01 N 塩酸 59.23 g を 10～20℃ で 20 分かけて滴下し、62℃ まで昇温、4 時間攪拌した。この溶液に、PGMEA 356.2 g を添加しながら 40～60℃ にて減圧濃縮することで、アセトン、塩化水素、水、エタノールから PGMEA への置換を行い、160.4 g のシラノール基含有ポリシロキサン PGMEA 溶液を得た。また、この置換により、重縮合触媒である塩酸も除去される。このシラノール基含有ポリシロキサンの PGMEA 溶液を PGE (プロピレングリコールモノエチルエーテル) 367.3 g で希釈することによって、シラノール基含有ポリシロキサンの PGE/PGMEA 溶液を得た。なお、このシラノール基含有ポリシロキサンの PGE/PGMEA 溶液を比較例 3 のポリマー溶液とした。

[0040] 次に、シラノール基含有ポリシロキサンの PGE/PGMEA 溶液を、下記の表 3 の条件にて、陽イオン交換樹脂で処理した。なお、陽イオン交換樹脂は、PGME にて洗浄して含水率を 7 質量% にしたものを、シラノール基含有ポリシロキサンの PGE/PGMEA 溶液に対して 20 質量% となる量使用した。また、陽イオン交換樹脂での処理は、陽イオン交換樹脂をシラノール基含有ポリシロキサンの PGE/PGMEA 溶液に投入して 4 時間攪拌する処理とした。その後、陽イオン交換樹脂を濾過によって除去して、実施例 6 のポリマー溶液 (安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液) を得た。

[0041] 得られた実施例 6 及び比較例 3 の各ポリマー溶液を室温 (23℃) で 6 日間保存し、ポリマー溶液製造直後 (表中「0 日後と記載」) 及び 6 日間経過後 (表中「6 日後」と記載) におけるシラノール基含有ポリシロキサンの分子量を測定した。結果を表 3 に示す。また、0 日後に対する 6 日後の分子量の増加率も表 3 に示す。

[0042]

[表3]

	陽イオン交換樹脂処理条件		室温保存後の分子量 (Mw)		分子量 (Mw) の 増加率 (6日後)
	陽イオン交換樹脂	処理温度	0日後	6日後	
実施例6	Amberlyst 15JWET	7℃	1460	1520	4%
比較例3	処理なし	処理なし	1500	1740	16%

Amberlyst 15JWET (登録商標) : オルガノ社製 水素型陽イオン交換樹脂

[0043] 表1～3に示すように、シラノール基含有ポリシロキサンをアルコール溶媒の存在下で、陽イオン交換樹脂で処理した実施例1～6は、それぞれ7日間または6日間放置しても、シラノール基含有ポリシロキサンの分子量がほとんど変化しなかった。一方、陽イオン交換樹脂で処理しなかった比較例1～3は、実施例1～6と比較して、大幅に分子量が増加しており、安定したポリマー溶液が得られないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明によれば、反射防止膜等として有用なシラノール基含有ポリシロキサン溶液の保存安定性を著しく向上させることが可能となるため、工業的に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理することを特徴とするシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法。
- [請求項2] 前記アルコール溶媒が、多価アルコールモノエーテル系溶媒であることを特徴とする請求項1記載のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法。
- [請求項3] 前記アルコール溶媒が、プロピレングリコールモノアルキルエーテルであることを特徴とする請求項1記載のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法。
- [請求項4] 前記アルコール溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノエチルエーテルから選択される少なくとも一種である請求項1記載のシラノール基含有ポリシロキサン溶液の安定化方法。
- [請求項5] シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理する工程を有することを特徴とする安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液の製造方法。
- [請求項6] シラノール基含有ポリシロキサンを含むシラノール基含有ポリシロキサン溶液を、アルコール溶媒の存在下、陽イオン交換樹脂で処理することにより得られることを特徴とする安定化シラノール基含有ポリシロキサン溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/32(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08L83/06(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)

C08G77/32, C08K5/05, C08L83/06

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-16925 A (Toray Industries, Inc.), 24 January 1986 (24.01.1986), claims; prior art; problems that the invention is to solve; page 3, lower left column, line 1 to lower right column, line 11; page 4, upper left column, lines 2 to 15; examples (Family: none)	1, 5, 6
X	JP 4-180926 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 June 1992 (29.06.1992), claims; examples & US 5198518 A	6
X	JP 3-126612 A (Toray Industries, Inc.), 29 May 1991 (29.05.1991), claims; examples (Family: none)	6

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2012 (21.12.12)Date of mailing of the international search report
05 February, 2013 (05.02.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077329

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 2005-23256 A (Toagosei Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 63-120738 A (Dow Corning Corp.), 25 May 1988 (25.05.1988), claims; examples & JP 5-320347 A & US 4704443 A & EP 265780 A2 & DE 3750071 C & CA 1285691 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G77/32(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08L83/06(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（I P C））

Int.Cl. C08G77/32, C08K5/05, C08L83/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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）

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	JP 61-16925 A（東レ株式会社）1986.01.24, 特許請求の範囲、[従来技術]、[発明が解決しようとする問題点]、第3頁左下欄第1行から右下欄第11行、第4頁左上欄第2行から第15行、実施例（ファミリーなし）	1、5、6
X	JP 4-180926 A（信越化学工業株式会社）1992.06.29, 特許請求の範囲、実施例 & US 5198518 A	6

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

宮本 純

4 J

3 0 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X	JP 3-126612 A (東レ株式会社) 1991. 05. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	6
A	JP 2005-23256 A (東亜合成株式会社) 2005. 01. 27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 63-120738 A (ダウ コーニング コーポレーション) 1988. 05. 25, 特許請求の範囲、実施例 & JP 5-320347 A & US 4704443 A & EP 265780 A2 & DE 3750071 C & CA 1285691 A	1 - 6