

(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
2017年3月23日(23.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/047652 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077135
- (22) 国際出願日: 2016年9月14日(14.09.2016)
- (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 2015-185965 2015年9月18日(18.09.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 黒田 一幸 (KURODA, Kazuyuki); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 下嶋 敦 (SHIMOJIMA, Atsushi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 島田 茂 (SHIMADA, Shigeru); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦 (SATO, Kazuhiko); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第

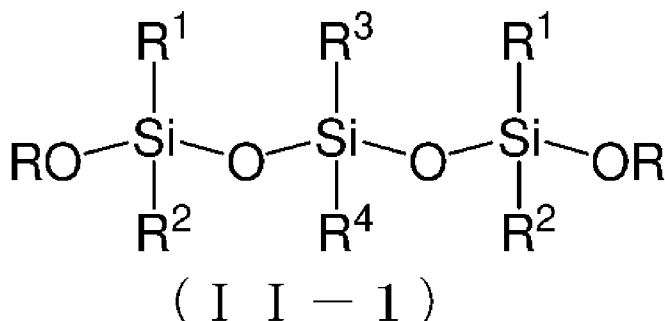
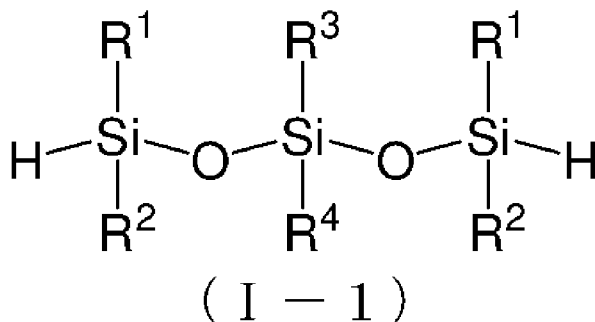
5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 平川 明, 外(HIRAKAWA, Akira et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8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, KW, 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), ユーロシヤ (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: METHOD FOR PRODUCING PERIODIC POLYSILOXANE BY POLYCONDENSATION OF SYMMETRIC OLIGOSILOXANES

(54) 発明の名称: 対称性を有するオリゴシロキサンの重縮合による周期ポリシロキサンの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a polysiloxane with which it is possible to efficiently produce a polysiloxane having side-chain organic groups arranged periodically. A polysiloxane having side-chain organic groups arranged periodically can be efficiently produced by polycondensing symmetrical oligosiloxanes having the same arrangement of organic groups, such as an oligosiloxane represented by formula (I-1) and an oligosiloxane represented by formula (II-1), in the presence of a Lewis acid.

(57) 要約: 側鎖の有機基が周期的に配列したポリシロキサンを効率良く製造することができるポリシロキサンの製造方法を提供することを目的とする。下記式 (I-1) で表されるオリゴシロキサンと下記式 (II-1) で表されるオリゴシロキサンのように、有機基の配列が同一であり、かつ対称性のオリゴシロキサン同士を、ルイス酸の存在下で重縮合させることにより、側鎖の有機基が周期的に配列されたポリシロキサンを効率良く製造することができる。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

対称性を有するオリゴシロキサンの重縮合による周期ポリシロキサンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリシロキサンの製造方法に関し、より詳しくは側鎖の有機基が周期的に配列されたポリシロキサンを製造することができるポリシロキサンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 「ポリシロキサン」は、無機化合物と有機化合物の特性を兼ね備えた高分子材料であり、その利用は、電子機器、化学品、化粧品等の多岐にわたる。ポリシロキサンは、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を主骨格として、側鎖にメチル基やフェニル基等の有機基を有した構造であり、耐久性、消泡性、離型性、疎水性等の特性を奏することが知られている。これらの特性は、側鎖の有機基に由来しており、例えばポリジメチルシロキサンのメチル基の一部をフェニル基に置き換えることによって、耐熱性や粘度を高めることができる一方、ハロゲン化フェニル等の有機基を導入することで潤滑性等を付与することもできる。

[0003] ポリシロキサンの合成法としては、環状シロキサンを開環重合する方法や2種以上の有機シランモノマーを共重合する方法等が知られている。近年、これらの方法を応用して、周期的な構造を有するポリシロキサンを合成する試みがなされている。例えば2種の有機官能基を含む環状トリシロキサンを原料とし、反応開始剤として2級ブチルリチウムを用いて重合する方法（非特許文献1参照）、トリフルオロメタンスルホン酸を用いる方法（非特許文献2参照）、 $(\text{Me})_4\text{N}[\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}]_n\text{N}(\text{Me})_4$ を用いる方法（非特許文献3参照）等が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-209473号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：M. K. Lee. et al, Polymer, 1993, 34(23), 4882-4892.

非特許文献2：J. Chojnowski. et al, Macromolecules, 2002, 35, 9904-9912.

非特許文献3：K. A. Andrianov. et al, Vysokomol. Soyed., A18, 1976, 1117-1120.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前述のようにポリシロキサンは、側鎖の有機基によって様々な特性を奏することが知られているが、例えば2種類以上の有機基がランダムに配列されてしまうと、目的とする特性が低下してしまうことも指摘されている（特許文献1参照）。

本発明は、側鎖の有機基が周期的に配列したポリシロキサンを効率良く製造することができるポリシロキサンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

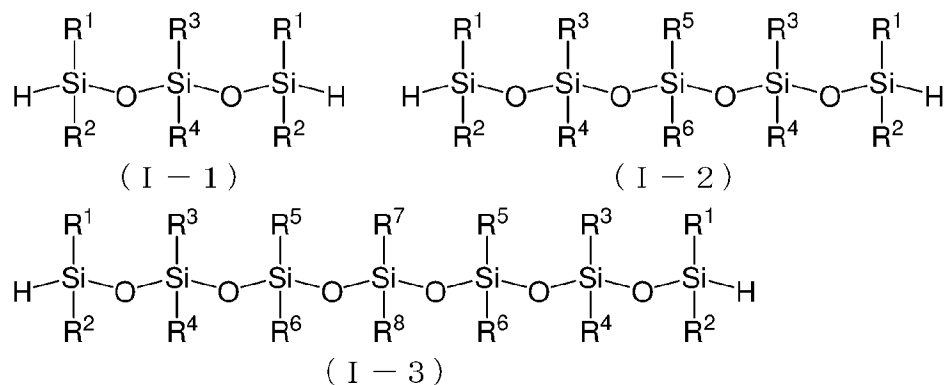
[0007] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、有機基の配列が同一であり、かつ対称性のオリゴシロキサン同士を、ルイス酸の存在下で重縮合させることにより、側鎖の有機基が周期的に配列されたポリシロキサンを効率良く製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0008] <1> ルイス酸の存在下、下記式（1-1）で表されるオリゴシロキサンと下記式（1-1'）で表されるオリゴシロキサン、下記式（1-2）で表されるオリゴシロキサンと下記式（1-2'）で表されるオリゴシロキサン、又は下記式（1-3）で表されるオリゴシロキサンと下記式（1-3'）で

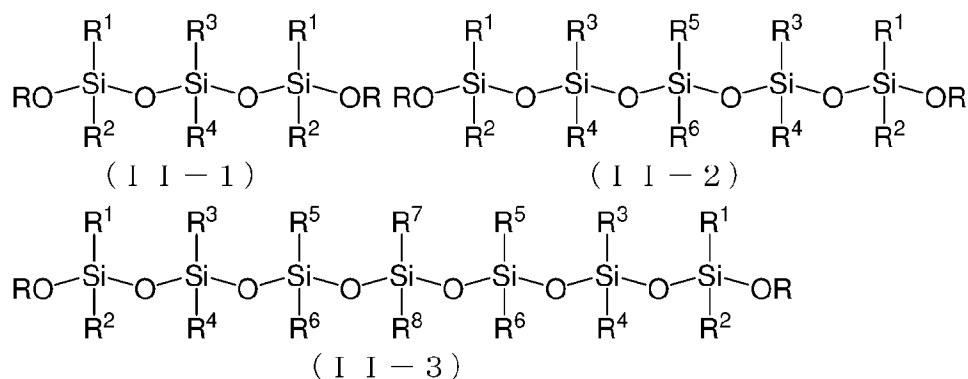
表されるオリゴシロキサンを重縮合させる反応工程を含むことを特徴とするポリシロキサンの製造方法。

[化1]



(式 (I-1) ~ (I-3) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を表し、 R^1 同士、 R^2 同士、 $\dots$ 、 R^8 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。但し、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 が全て同一の炭化水素基であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が全て同一の炭化水素基である場合を除く。)

[化2]

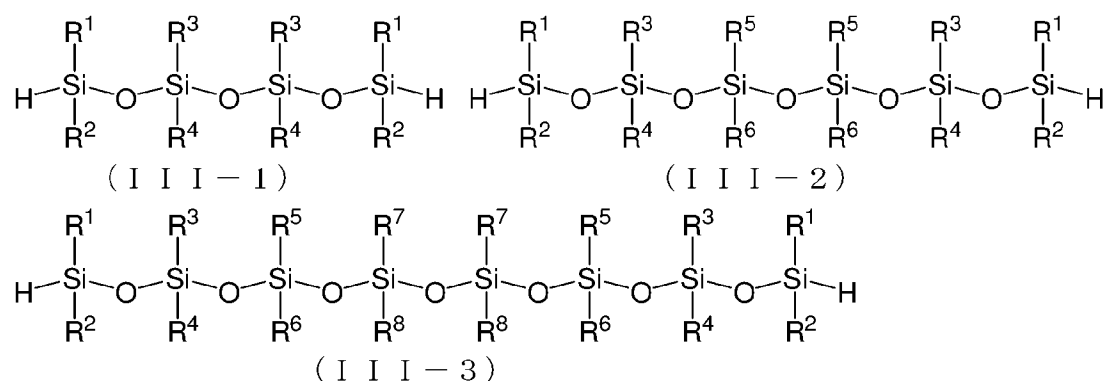


(式 (II-1) ~ (II-3) 中、 R はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は式 (I-1) ~ (I-3) の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ とそれぞれ同一の

炭化水素基であることを表す。)

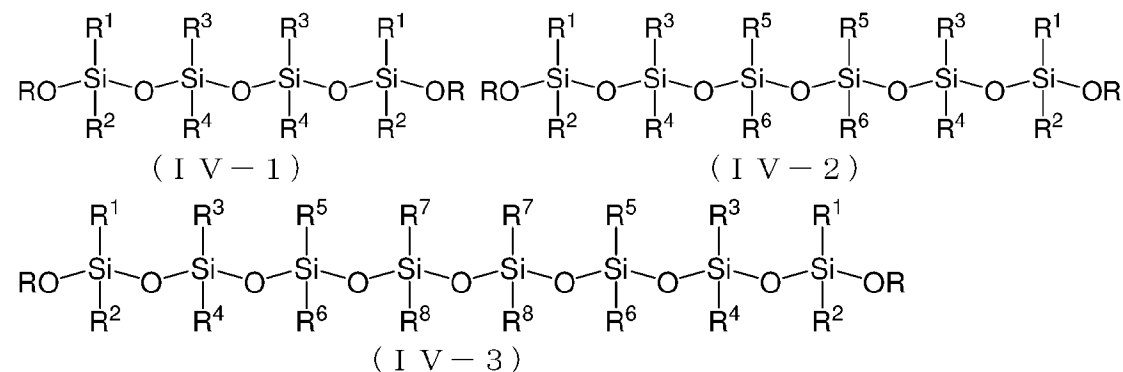
<2> ルイス酸の存在下、下記式 (I I I - 1) で表されるオリゴシロキサンと下記式 (I V - 1) で表されるオリゴシロキサン、下記式 (I I I - 2) で表されるオリゴシロキサンと下記式 (I V - 2) で表されるオリゴシロキサン、又は下記式 (I I I - 3) で表されるオリゴシロキサンと下記式 (I V - 3) で表されるオリゴシロキサンを重縮合させる反応工程を含むことを特徴とするポリシロキサンの製造方法。

[化3]



(式 (I I I - 1) ~ (I I I - 3) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 R^1 同士、 R^2 同士、 $\dots$ 、 R^8 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。但し、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 が全て同一の炭化水素基であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が全て同一の炭化水素基である場合を除く。)

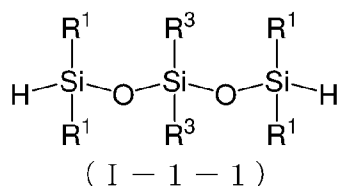
[化4]



(式(ⅠⅤ-1)～(ⅠⅤ-3)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、 $R^1 \sim R^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 $R^1 \sim R^8$ は式(ⅠⅠⅠ-1)～(ⅠⅠⅠ-3)の $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

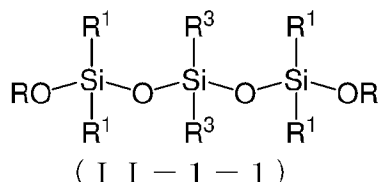
<3> 前記式(Ⅰ-1)で表されるオリゴシロキサンが、下記式(Ⅰ-1-1)で表されるオリゴシロキサンであり、かつ前記式(ⅠⅠ-1)で表されるオリゴシロキサンが、下記式(ⅠⅠ-1-1)で表されるオリゴシロキサンである、<1>に記載のポリシロキサンの製造方法。

[化5]



(式(Ⅰ-1-1)中、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 同士及び R^3 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 R^1 と R^3 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

[化6]

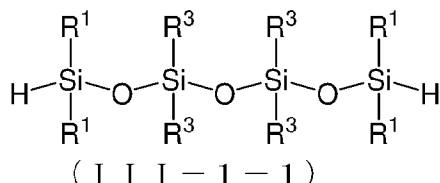


(式(ⅠⅠ-1-1)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 及び R^3 は式(Ⅰ-1-1)の R^1 及び R^3 とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

<4> 前記式(ⅠⅠⅠ-1)で表されるオリゴシロキサンが、下記式(ⅠⅠ

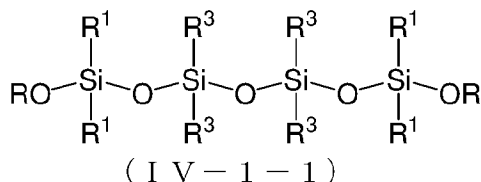
Ⅰ－Ⅰ－Ⅰ) で表されるオリゴシロキサンであり、かつ前記式 (ⅠⅤ－Ⅰ) で表されるオリゴシロキサンが、下記式 (ⅠⅤ－Ⅰ－Ⅰ) で表されるオリゴシロキサンである、＜2＞に記載のポリシロキサンの製造方法。

[化7]



(式 (ⅠⅠⅠ－Ⅰ－Ⅰ) 中、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 同士及び R^3 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 R^1 と R^3 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

[化8]



(式 (ⅠⅤ－Ⅰ－Ⅰ) 中、 R はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 及び R^3 は式 (ⅠⅠⅠ－Ⅰ－Ⅰ) の R^1 及び R^3 とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

＜5＞ 前記ルイス酸が、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン ($B(C_6F_5)_3$)、三フッ化ホウ素 (BF_3)、塩化鉄 (ⅠⅠⅠ) ($FeCl_3$)、塩化アルミニウム (ⅠⅠⅠ) ($AlCl_3$)、及び塩化亜鉛 (ⅠⅠ) ($ZnCl_2$) からなる群より選択される少なくとも1種である、＜1＞～＜4＞の何れかに記載のポリシロキサンの製造方法。＜6＞ 製造されるポリシロキサンが、有機基が周期的に配列した直鎖状のポリシロキサンである、＜1＞～＜5＞の何れかに記載のポリシロキサンの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、側鎖の有機基が周期的に配列したポリシロキサンを効率良く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]ポリシロキサンを得るための重縮合反応において生じる官能基交換反応等を表した模式図である。

[図2]実施例1で得られた生成物の ^1H NMRスペクトルである。

[図3]実施例1で得られた生成物の ^{13}C NMRスペクトルである。

[図4]実施例1で得られた生成物の ^{29}Si NMRスペクトルである。

[図5]実施例1で得られた生成物のMALDI-TOFMSスペクトルである。

[図6]実施例2で得られた生成物の ^1H NMRスペクトルである。

[図7]実施例2で得られた生成物の ^{13}C NMRスペクトルである。

[図8]実施例2で得られた生成物の ^{29}Si NMRスペクトルである。

[図9]実施例2で得られた生成物のMALDI-TOFMSスペクトルである。

[図10]比較例で得られた生成物の ^1H NMRスペクトルである。

[図11]比較例で得られた生成物の ^{13}C NMRスペクトルである。

[図12]比較例で得られた生成物の ^{29}Si NMRスペクトルである。

[図13]比較例で得られた生成物のMALDI-TOFMSスペクトルである。

発明を実施するための形態

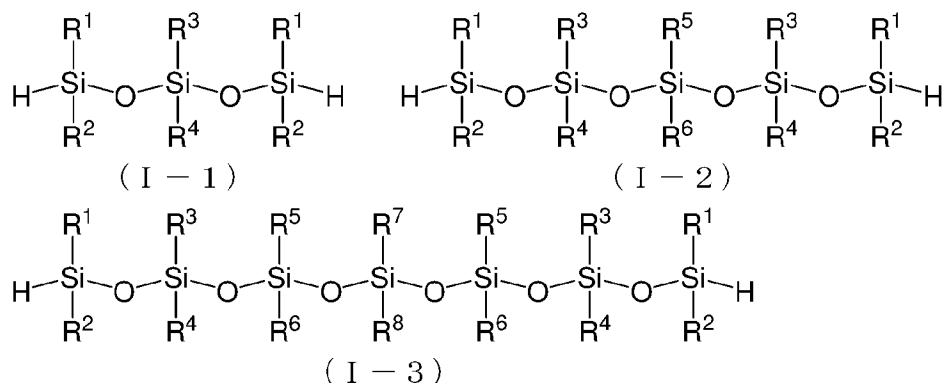
[0011] 本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0012] <ポリシロキサンの製造方法>

本発明の一態様であるポリシロキサンの製造方法は、ルイス酸の存在下、下記式(Ⅰ-1)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅠ-1)で表さ

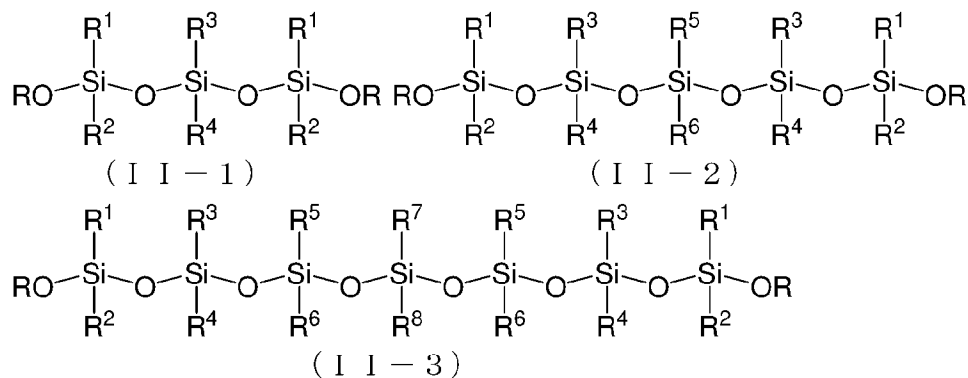
れるオリゴシロキサン、下記式（Ⅰ－２）で表されるオリゴシロキサンと下記式（ⅠⅠ－２）で表されるオリゴシロキサン、又は下記式（Ⅰ－３）で表されるオリゴシロキサンと下記式（ⅠⅠ－３）で表されるオリゴシロキサンを重縮合させる反応工程を含むことを特徴とする。

[化9]



（式（Ⅰ－１）～（Ⅰ－３）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも１種の原子を含んでもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表し、 R^1 同士、 R^2 同士、・・・、 R^8 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。但し、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 が全て同一の炭化水素基であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が全て同一の炭化水素基である場合を除く。）

[化10]

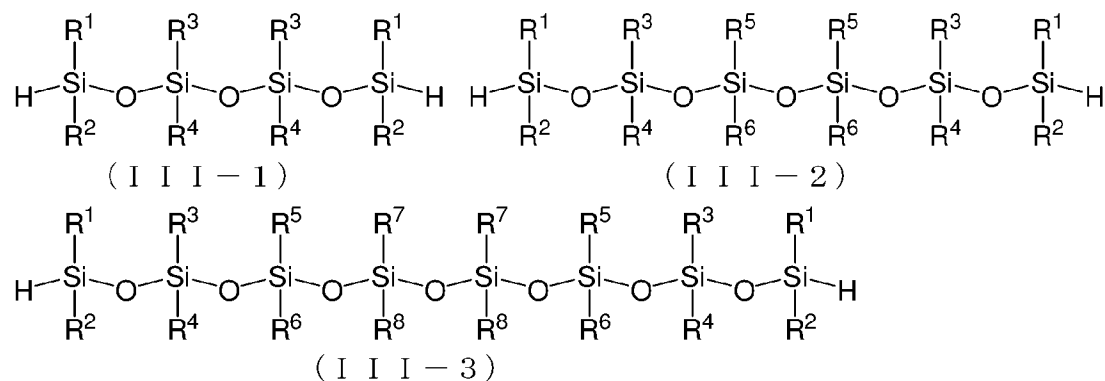


（式（ⅠⅠ－１）～（ⅠⅠ－３）中、 R はそれぞれ独立して炭素数１～６の炭化水素基を、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択さ

れる少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 $R^1 \sim R^8$ は式(Ⅰ-1)～(Ⅰ-3)の $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

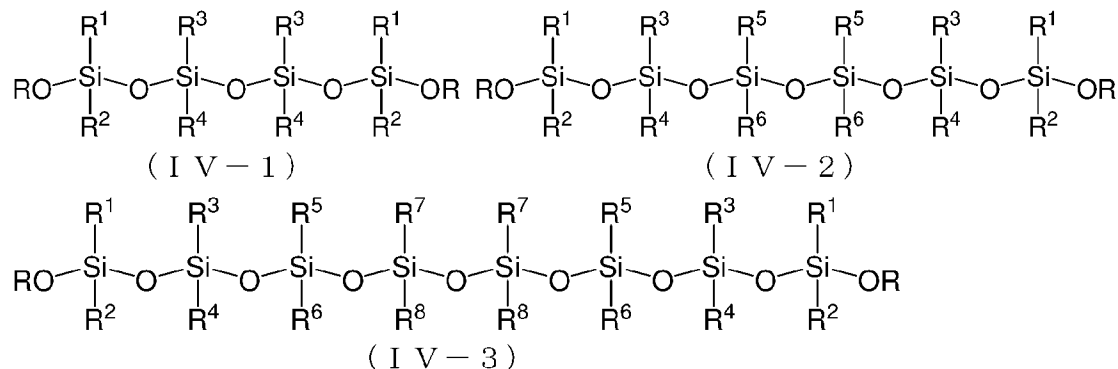
本発明の別の態様であるポリシロキサンの製造方法は、ルイス酸の存在下、下記式(ⅠⅠⅠ-1)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅤ-1)で表されるオリゴシロキサン、下記式(ⅠⅠⅠ-2)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅤ-2)で表されるオリゴシロキサン、又は下記式(ⅠⅠⅠ-3)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅤ-3)で表されるオリゴシロキサンを重縮合させる反応工程を含むことを特徴とする。

[化11]



(式(ⅠⅠⅠ-1)～(ⅠⅠⅠ-3)中、 $R^1 \sim R^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 同士、 R^2 同士、 $\dots$ 、 R^8 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 $R^1 \sim R^8$ 間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。但し、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 が全て同一の炭化水素基であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が全て同一の炭化水素基である場合を除く。)

[化12]



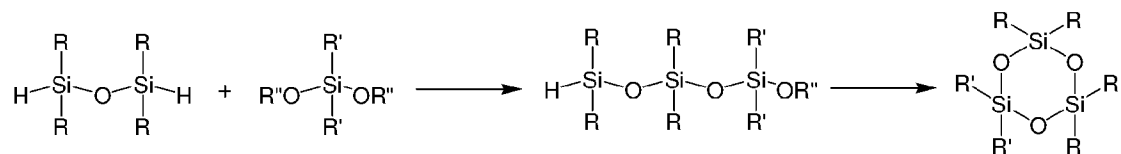
(式 (I V-1) ~ (I V-3) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を、R¹ ~ R⁸ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、R¹ ~ R⁸ は式 (I I I-1) ~ (I I I-3) の R¹ ~ R⁸ とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

[0013] 前述のようにポリシロキサンは、側鎖の有機基によって様々な特性を奏することが知られているが、例えば 2 種類以上の有機基がランダムに配列されてしまうと、目的とする特性が低下してしまうことも指摘されている。

特にポリシロキサンを得るための重縮合反応は、副反応として「環化反応」や「官能基交換反応」が進行してしまうことがあり、これらが側鎖の有機基が周期的に配列したポリシロキサンを効率良く得ることを困難にしているのである。

「環化反応」は、例えば下記式に示されるように 2 つのヒドロシリル基 (Si-H) を有したジシロキサンと 2 つのアルコキシシリル基 (Si-OR) を有したシランを縮合させる場合に生じることがあり、ポリシロキサンが効率良く得られないこととなる。

[化13]



一方、「官能基交換反応」は、図 1 に示されるようにヒドロシリル基とア

ルコキシシリル基が交換してしまう反応であり、これによって、得られるポリシロキサンの有機基の配列が乱れてしまうこととなるのである。

本発明者らは、「環化反応」が6員環のシロキサンが特に生成し易いことに基づき、ケイ素原子の数が増えるほどシロキサンの環化反応が生じ難くなることに着目するとともに、有機基の配列が同一であり、かつ対称性のオリゴシロキサン同士を重縮合させることによって、たとえ「官能基交換反応」が生じた場合であっても、有機基の配列を乱れないようにすることができることを見出したのである。

以下、「式(1-1)で表されるオリゴシロキサン」等における $R^1 \sim R^8$ 、 R 等について、並びに「ルイス酸」、反応条件等について詳細に説明する。

[0014] 式(1-1)～(1-3)、(11-1)～(11-3)、(111-1)～(111-3)、(1V-1)～(1V-3)中、 $R^1 \sim R^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表しているが、「酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい」とは、クロロ基(—Cl)、フルオロ基(—F)等の酸素原子又はハロゲン原子を含む官能基を含んでもよいことを意味するほか、エーテル基(—O—)等の酸素原子又はハロゲン原子を含む連結基を炭素骨格の内部又は末端に含んでもよいことを意味する。また、「炭化水素基」は、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素—炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。

なお、 R^1 同士、 R^2 同士、 $\dots$ 、 R^8 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 $R^1 \sim R^8$ 間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。また、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 が全て同一の炭化水素基であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が全て同一の炭化水素基であるオリゴシロキサンは、「式(1-1)で表されるオリゴシロキサン」等から除かれる。これは、「式(1-1)で表されるオリゴシロキサン」等が、それぞれ異なる有機基を有した対称

性のオリゴシロキサンであることを表している。

また、式 (I I - 1) ~ (I I - 3) の $R^1 \sim R^8$ は、式 (I - 1) ~ (I - 3) の $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同一の炭化水素基であり、式 (I V - 1) ~ (I V - 3) の $R^1 \sim R^8$ は、式 (I I I - 1) ~ (I I I - 3) の $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表している。これは例えば「式 (I - 1) で表されるオリゴシロキサン」と「式 (I I - 1) で表されるオリゴシロキサン」の有機基の配列が同一であり、「式 (I I I - 1) で表されるオリゴシロキサン」と「式 (I V - 1) で表されるオリゴシロキサン」の有機基の配列が同一であることを表しているのである。

$R^1 \sim R^8$ の炭化水素基の炭素数は、好ましくは 12 以下、より好ましくは 6 以下である。

$R^1 \sim R^8$ の炭化水素基に含まれる官能基としては、エーテル基 ($-O-$)、フルオロ基 ($-F$)、クロロ基 ($-Cl$) 等が挙げられる。

$R^1 \sim R^8$ としては、メチル基 ($-Me$)、エチル基 ($-Et$)、ビニル基 ($-CH=CH_2$)、 n -プロピル基 ($-nPr$)、 i -プロピル基 ($-iPr$)、 n -ブチル基 ($-nBu$)、 t -ブチル基 ($-tBu$)、フェニル基 ($-Ph$) 等が挙げられる。

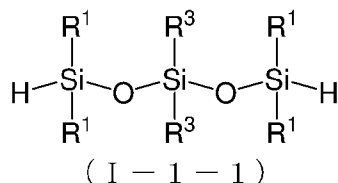
[0015] 式 (I I)、(I V) 中、 R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」については、 $R^1 \sim R^8$ と同義である。

R の炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3 以下、より好ましくは 2 以下である。

R としては、メチル基 ($-Me$)、エチル基 ($-Et$)、ビニル基 ($-CH=CH_2$)、 n -プロピル基 ($-nPr$)、 i -プロピル基 ($-iPr$)、 n -ブチル基 ($-nBu$)、 t -ブチル基 ($-tBu$)、フェニル基 ($-Ph$) 等が挙げられる。

[0016] 式 (I) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式 (I - 1 - 1) で表されるオリゴシロキサンが好ましい。

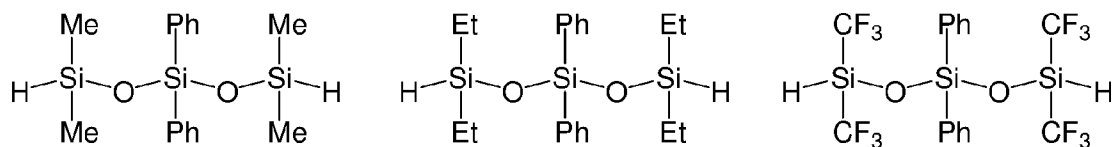
[化14]



(式 (I-1-1) 中、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表し、 R^1 同士及び R^3 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 R^1 と R^3 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

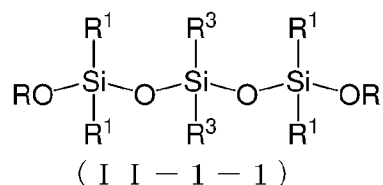
また、具体的な式 (I-1) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化15]



[0017] 式 (I I-1) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式 (I I-1-1) で表されるオリゴシロキサンが好ましい。

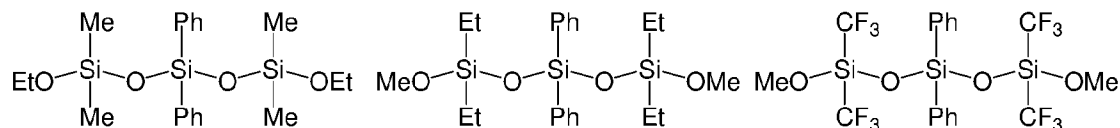
[化16]



(式 (I I-1-1) 中、 R はそれぞれ独立して炭素数 1～6 の炭化水素基を、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表し、 R^1 同士及び R^3 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 R^1 と R^3 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

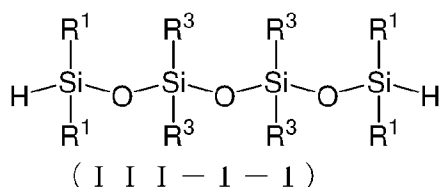
また、具体的な式 (I I-1) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化17]



[0018] 式 (I I I - 1) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式 (I I I - 1 - 1) で表されるオリゴシロキサンが好ましい。

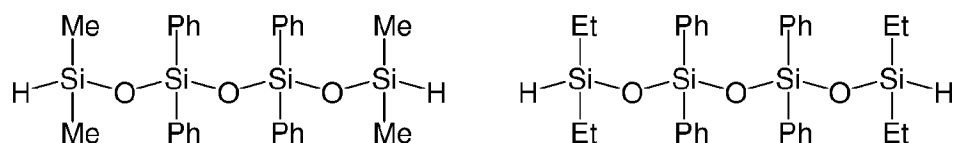
[化18]



(式 (I I I - 1 - 1) 中、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 R^1 同士及び R^3 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 R^1 と R^3 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

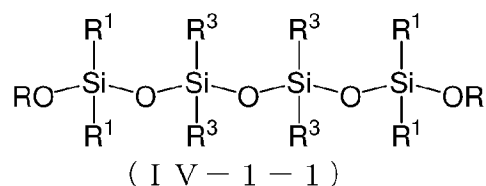
また、具体的な式 (I I I - 1) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化19]



[0019] 式 (I V - 1 - 1) で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式 (I V - 1 - 1) で表されるオリゴシロキサンが好ましい。

[化20]

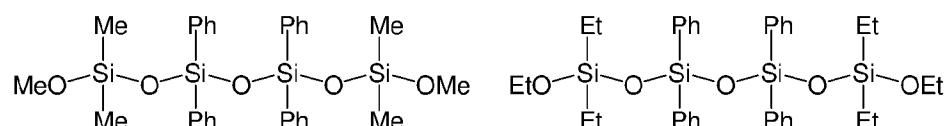


(式 (I V - 1 - 1) 中、 R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少な

くとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 同士及び R^3 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 R^1 と R^3 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

式(ⅠⅤ-1)で表されるオリゴシロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化21]



[0020] 反応工程における式(Ⅰ-1)で表されるオリゴシロキサンと式(ⅠⅠ-1)で表されるオリゴシロキサンの使用量等は、目的のポリシロキサン等に応じて適宜選択することができるが、式(ⅠⅠ-1)で表されるオリゴシロキサンの使用量は、式(Ⅰ-1)で表されるオリゴシロキサンの使用量に対して、同じ物質質量([mol])あることが好ましい。同じ物質質量であると、ポリシロキサンをより効率良く製造することができる。

[0021] ルイス酸は、ルイス酸性を有する公知の化合物であれば、その種類は特に限定されないが、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)、三フッ化ホウ素(BF_3)、塩化鉄(Ⅲ)(FeCl_3)、塩化アルミニウム(Ⅲ)(AlCl_3)、塩化亜鉛(Ⅱ)(ZnCl_2)等が挙げられる。

[0022] 反応工程におけるルイス酸の使用量は、目的に応じて適宜選択することができるが、式(Ⅰ-1)で表されるオリゴシロキサンの使用量に対して、物質質量([mol])で、通常0.001倍以上であり、通常0.05倍以下である。上記範囲内であると、ポリシロキサンをより効率良く製造することができる。

[0023] 反応工程は、溶媒を使用しても、使用しなくてもよいが、溶媒を使用しない方が好ましい。また、溶媒を使用する場合、その溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハ

ロゲン系溶媒等が挙げられる。

[0024] 反応工程の反応温度は、通常10℃以上、好ましくは25℃以上であり、通常60℃以下、好ましくは30℃以下である。上記範囲内であると、ポリシロキサンをより効率良く製造することができる。

反応工程の反応時間は、通常30分以上、好ましくは1時間以上であり、通常2時間以下、好ましくは1時間以下である。

反応工程は、通常窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行う。

[0025] 本発明の製造方法によって製造されるポリシロキサンは、目的に応じて適宜選択することができ、その種類は特に限定されないが、直鎖状のポリシロキサンであることが好ましい。直鎖状のポリシロキサンであると、幅広い用途に利用することができる。

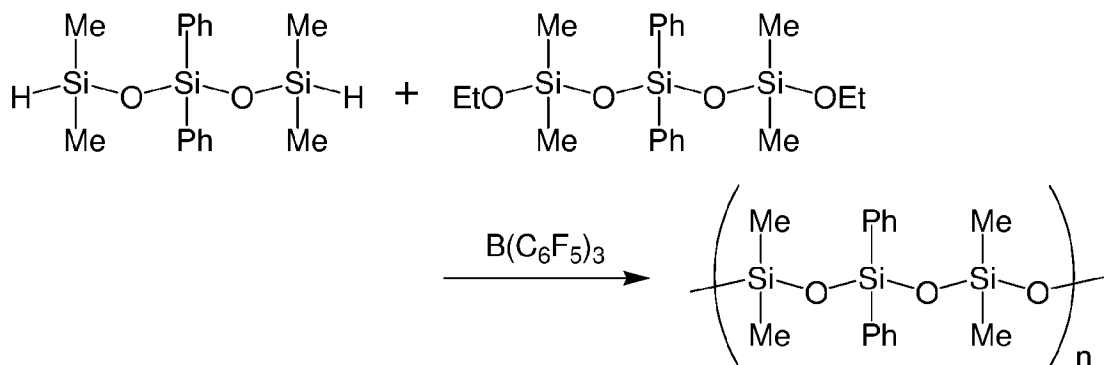
本発明の製造方法によって製造されるポリシロキサンの重合度は、通常 $n = 2$ 以上であり、通常 $n = 140$ 以下である。

実施例

[0026] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0027] <実施例1：(−SiMe₂OSiPh₂OSiMe₂O−)からなるポリシロキサンの製造>

[化22]



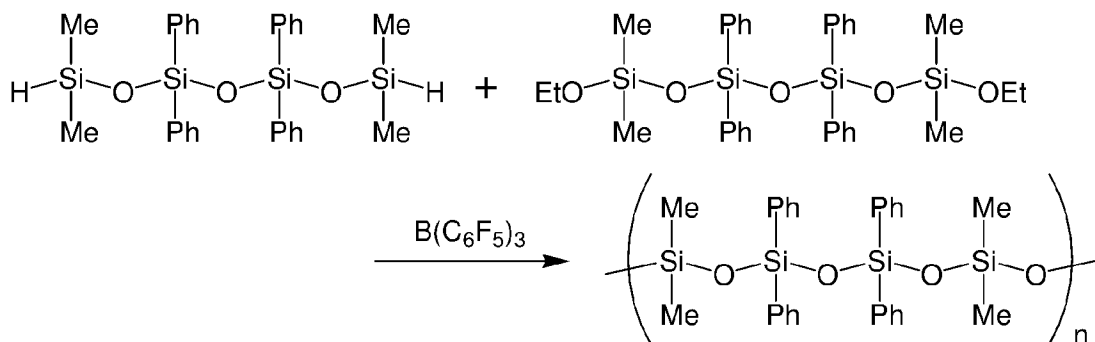
50 mL シュレンクフラスコ内部を窒素置換した。このフラスコに1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2-ジフェニルトリシロキサン332 mg (

1 mmol) 及び 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2-ジフェニルトリシロキサン 420 mg (1 mmol) を加えた。フラスコ内に空気が入らないよう、窒素を流しながらトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン 26 mg (0.05 mmol) を加え、常温で1時間攪拌し反応させた。反応初期にガス発生を伴う発熱を観測した。

得られた透明粘性体の ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMRを測定したところ、ABA周期に帰属可能なシグナルを観測した。また、MALDI-TOFMSによって繰り返し構造分の質量増加を観測できたことから、 $-\text{SiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{O}-$ の構造が周期的に配列したポリシロキサンが生成していることが確認された。

[0028] <実施例2: ($-\text{SiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{O}-$) からなるポリシロキサンの製造>

[化23]



30 mL シュレンクフラスコ内部を窒素置換した。このフラスコに 1, 1, 7, 7-テトラメチル-3, 3, 5, 5-テトラフェニルトetraシロキサン 531 mg (1 mmol) 及び 1, 7-ジエトキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-3, 3, 5, 5-テトラフェニルトetraシロキサン 618 mg (1 mmol) 及び 200 μL の脱水トルエンを加え、フラスコ内に空気が入らないよう、窒素を流しながらトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン 5 mg (0.01 mmol) を加え、常温で1時間攪拌し反応させた。反応初期にガス発生を伴う発熱を観測した。

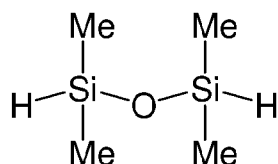
得られた透明粘性体の ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMRを測定したところ、ABA

周期に帰属可能なシグナルを観測した。また、MALDI-TOFMSによって繰り返し構造分の質量増加を観測できたことから、 $-\text{SiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{O}-$ の構造が周期的に配列したポリシロキサンが生成していることが確認された。

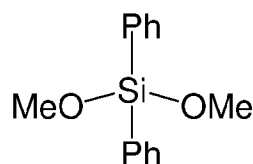
[0029] <比較例：ポリシロキサンの製造>

50 ml フラスコに10 gの乾燥トルエン及び $5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ の $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を入れた。得られた混合物を 50°C に加熱し、そこに2.68 g (20 mmol) の1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンと4.88 g (20 mmol) のジフェニルジメトキシシランの混合物を30分間にわたり滴下した。最初の数滴後、ガス発生を伴う発熱を観測した。滴下完了後、得られた混合物を 50°C でさらに60分間加熱した。得られた白色固体を含む粘性液体の ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMRを測定した結果、周期構造に帰属できないシグナルを観測した。

[化24]



1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン



ジフェニルジメトキシシラン

産業上の利用可能性

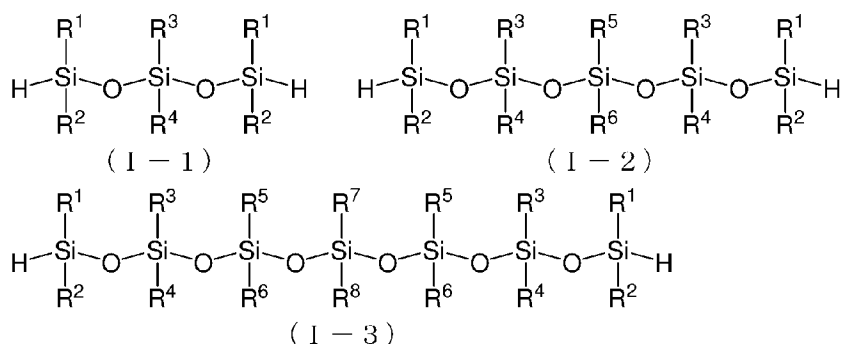
[0030] 本発明の製造方法によって製造されたポリシロキサンは、電子機器、電気機械、自動車、化粧品等に利用されるシリコンオイル、シリコンゴム等として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

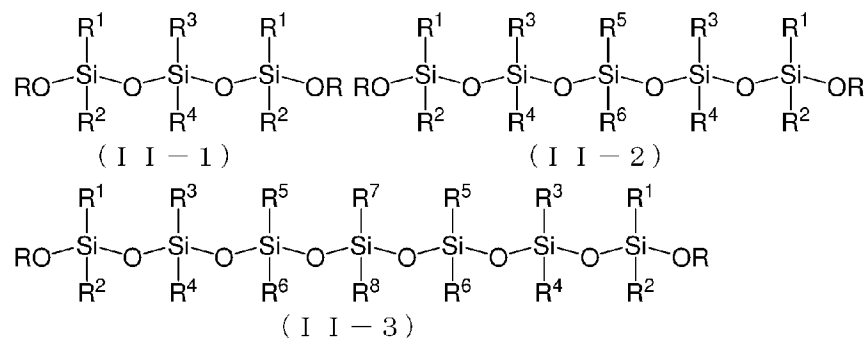
ルイス酸の存在下、下記式（I-1）で表されるオリゴシロキサンと下記式（I I-1）で表されるオリゴシロキサン、下記式（I-2）で表されるオリゴシロキサンと下記式（I I-2）で表されるオリゴシロキサン、又は下記式（I-3）で表されるオリゴシロキサンと下記式（I I-3）で表されるオリゴシロキサンを重縮合させる反応工程を含むことを特徴とするポリシロキサンの製造方法。

[化1]



（式（I-1）～（I-3）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 同士、 R^2 同士、 $\dots$ 、 R^8 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。但し、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 が全て同一の炭化水素基であり、かつ R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が全て同一の炭化水素基である場合を除く。）

[化2]

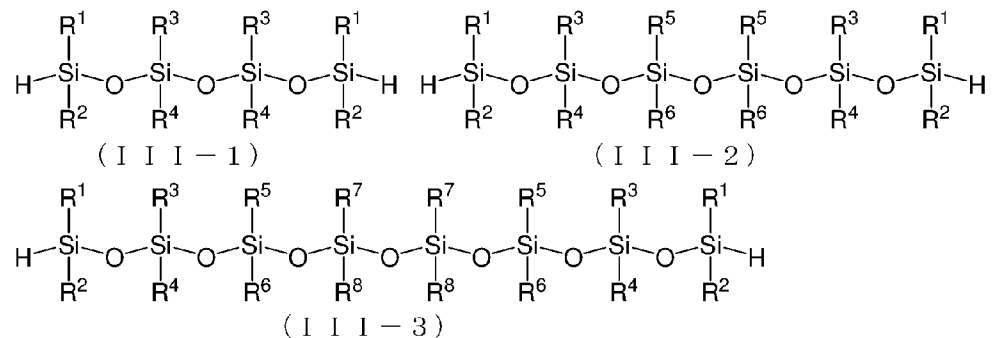


(式(ⅠⅠ-1)～(ⅠⅠ-3)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を、R¹～R⁸は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、R¹～R⁸は式(Ⅰ-1)～(Ⅰ-3)のR¹～R⁸とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

[請求項2]

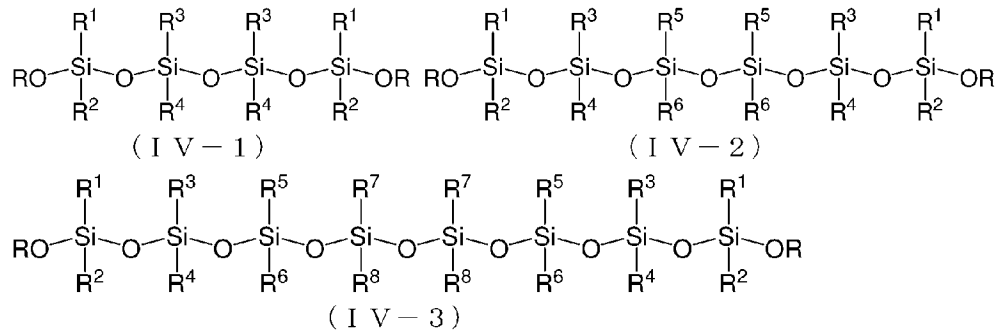
ルイス酸の存在下、下記式(ⅠⅠⅠ-1)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅤ-1)で表されるオリゴシロキサン、下記式(ⅠⅠⅠ-2)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅤ-2)で表されるオリゴシロキサン、又は下記式(ⅠⅠⅠ-3)で表されるオリゴシロキサンと下記式(ⅠⅤ-3)で表されるオリゴシロキサンを重縮合させる反応工程を含むことを特徴とするポリシロキサンの製造方法。

[化3]



(式(ⅠⅠⅠ-1)～(ⅠⅠⅠ-3)中、R¹～R⁸は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、R¹同士、R²同士、・・・、R⁸同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、R¹～R⁸間はそれぞれ同一又は異なる炭化水素基であることを表す。但し、R¹、R³、R⁵、R⁷が全て同一の炭化水素基であり、かつR²、R⁴、R⁶、R⁸が全て同一の炭化水素基である場合を除く。)

[化4]

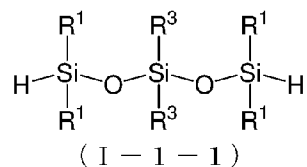


(式 (I V-1) ~ (I V-3) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を、R¹ ~ R⁸ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、R¹ ~ R⁸ は式 (I I I-1) ~ (I I I-3) の R¹ ~ R⁸ とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

[請求項3]

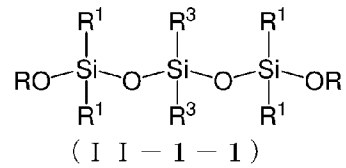
前記式 (I-1) で表されるオリゴシロキサンが、下記式 (I-1-1) で表されるオリゴシロキサンであり、かつ前記式 (I I-1) で表されるオリゴシロキサンが、下記式 (I I-1-1) で表されるオリゴシロキサンである、請求項 1 に記載のポリシロキサンの製造方法。

[化5]



(式 (I-1-1) 中、R¹ 及び R³ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、R¹ 同士及び R³ 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、R¹ と R³ 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

[化6]

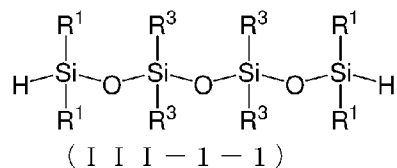


(式 (I I-1-1) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1～6 の炭化水素基を、R¹ 及び R³ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表し、R¹ 及び R³ は式 (I-1-1) の R¹ 及び R³ とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

[請求項4]

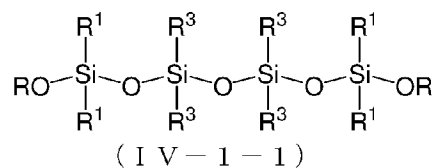
前記式 (I I I-1) で表されるオリゴシロキサンが、下記式 (I I I-1-1) で表されるオリゴシロキサンであり、かつ前記式 (I V-1) で表されるオリゴシロキサンが、下記式 (I V-1-1) で表されるオリゴシロキサンである、請求項 2 に記載のポリシロキサンの製造方法。

[化7]



(式 (I I I-1-1) 中、R¹ 及び R³ は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表し、R¹ 同士及び R³ 同士はそれぞれ同一の炭化水素基であることを、R¹ と R³ 間はそれぞれ異なる炭化水素基であることを表す。)

[化8]



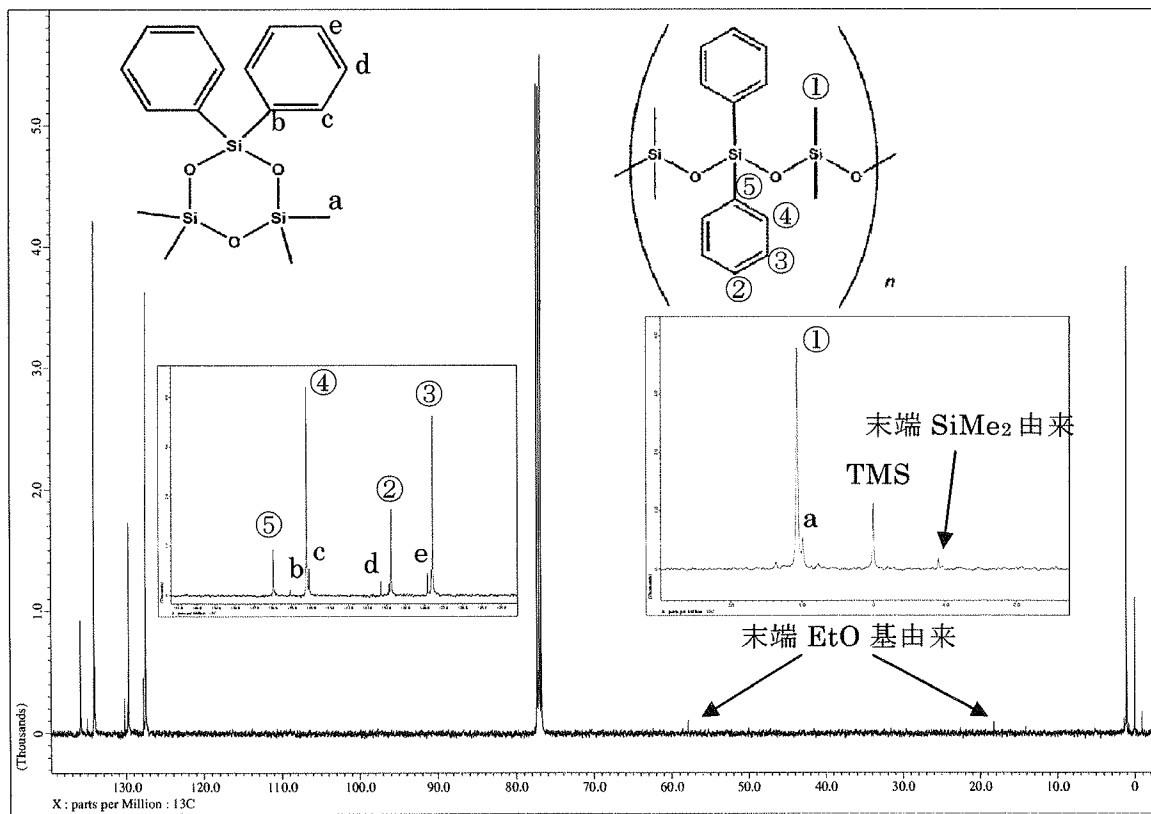
(式 (I V-1-1) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1～6 の炭化

水素基を、 R^1 及び R^3 は酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^1 及び R^3 は式(111-1)の R^1 及び R^3 とそれぞれ同一の炭化水素基であることを表す。)

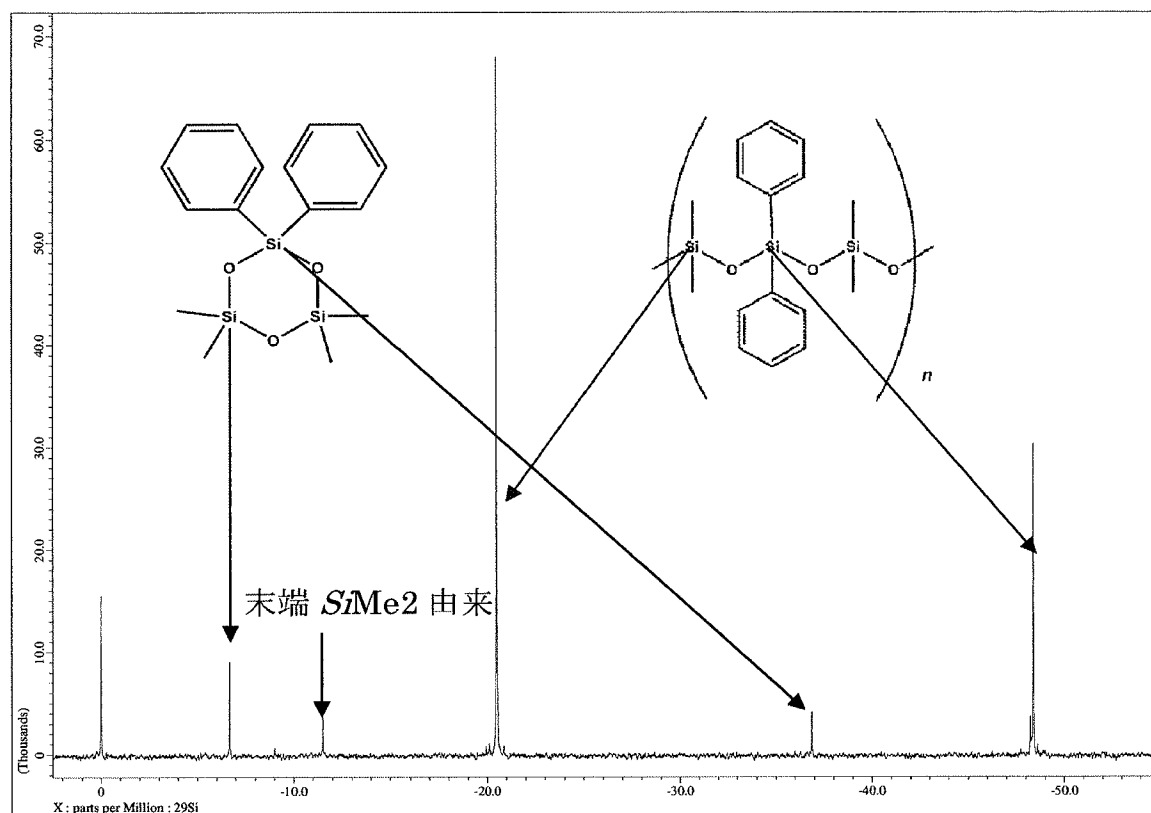
[請求項5] 前記ルイス酸が、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($B(C_6F_5)_3$)、三フッ化ホウ素(BF_3)、塩化鉄(111)($FeCl_3$)、塩化アルミニウム(111)($AlCl_3$)、及び塩化亜鉛(11)($ZnCl_2$)からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～4の何れか1項に記載のポリシロキサン製造方法。

[請求項6] 製造されるポリシロキサンが、有機基が周期的に配列した直鎖状のポリシロキサンである、請求項1～5の何れか1項に記載のポリシロキサンの製造方法。

[図3]



[図4]



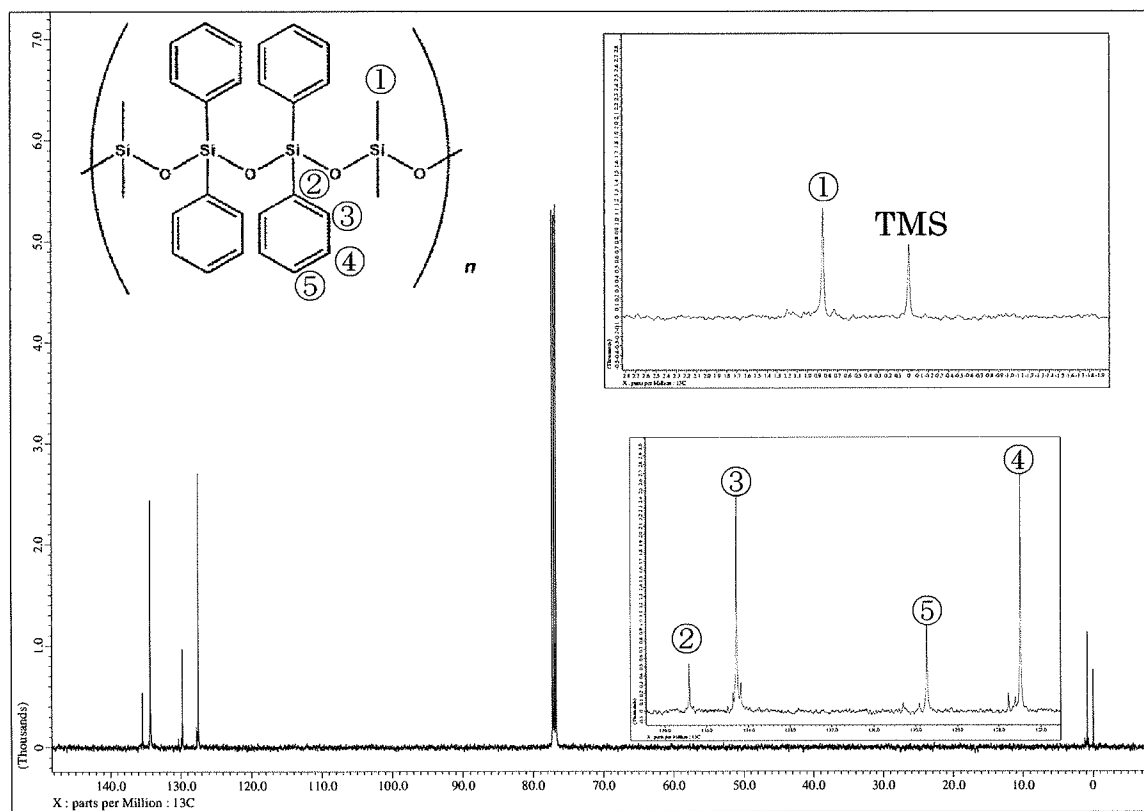
繰り返しユニット : 346.6
末端 (EtO + Et) : 74.1

- $n = 6 - 30$ の Na^+ 付加体に対応するピークを観測
- 各分子の環化体も観測
- 末端の EtO 基が加水分解した分子も存在

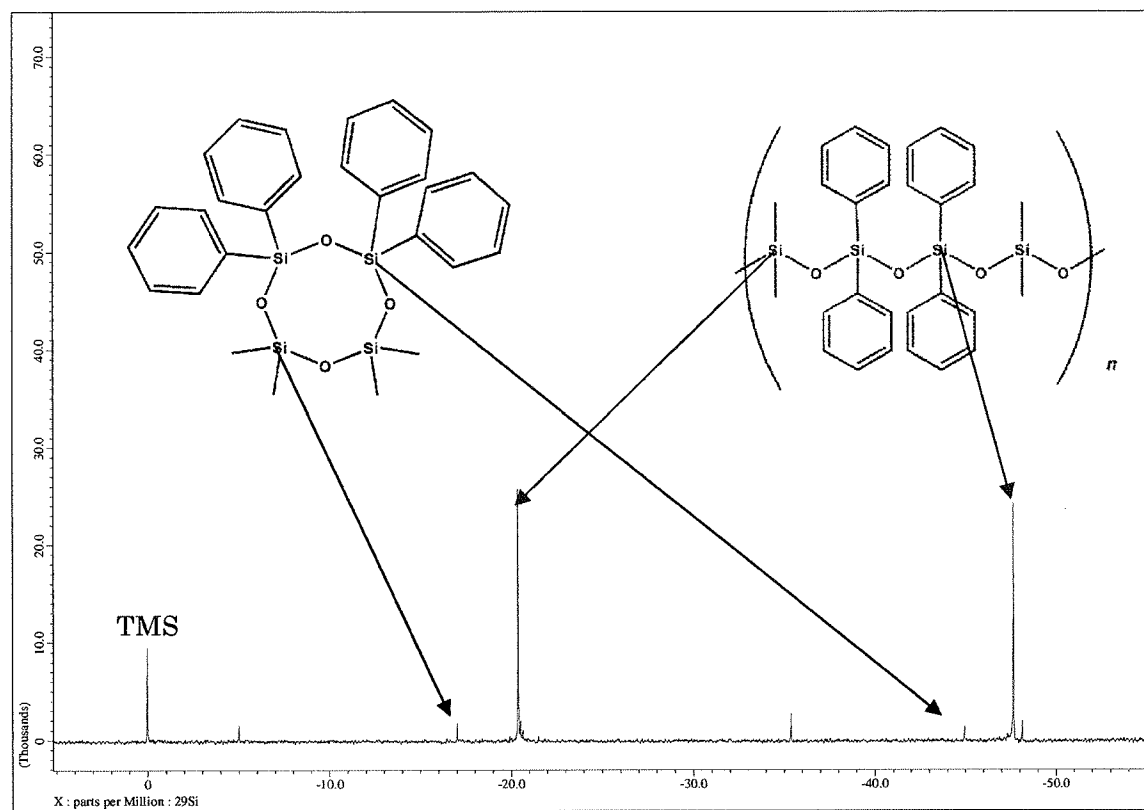
Figure 1 displays the chemical structures and ^1H NMR spectra of polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) and its model compound.

The top structure shows the PPSQ polymer repeat unit, with protons labeled 1 through 4. The middle structure shows the model compound, with protons labeled a through d. The bottom structure shows the ^1H NMR spectrum of the model compound in CDCl_3 , with peaks labeled a through d corresponding to the protons in the model compound. The x-axis is chemical shift (ppm) from 0 to 14.0. The y-axis is intensity in thousands. The spectrum shows peaks for TMS at 0 ppm, and peaks for the model compound at approximately 1.0 ppm (labeled 3), 1.5 ppm (labeled 4), 2.5 ppm (labeled d), 3.5 ppm (labeled 2), and 7.0 ppm (labeled b). An arrow points from the text "トルエン" (Toluene) to the peak at 7.0 ppm.

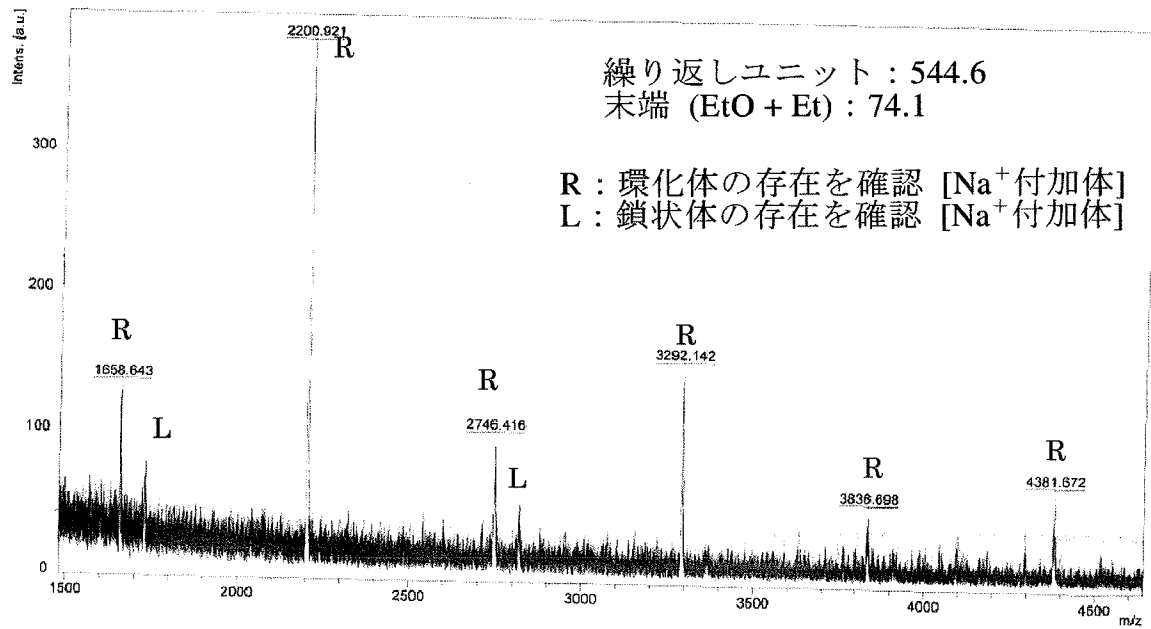
[図7]



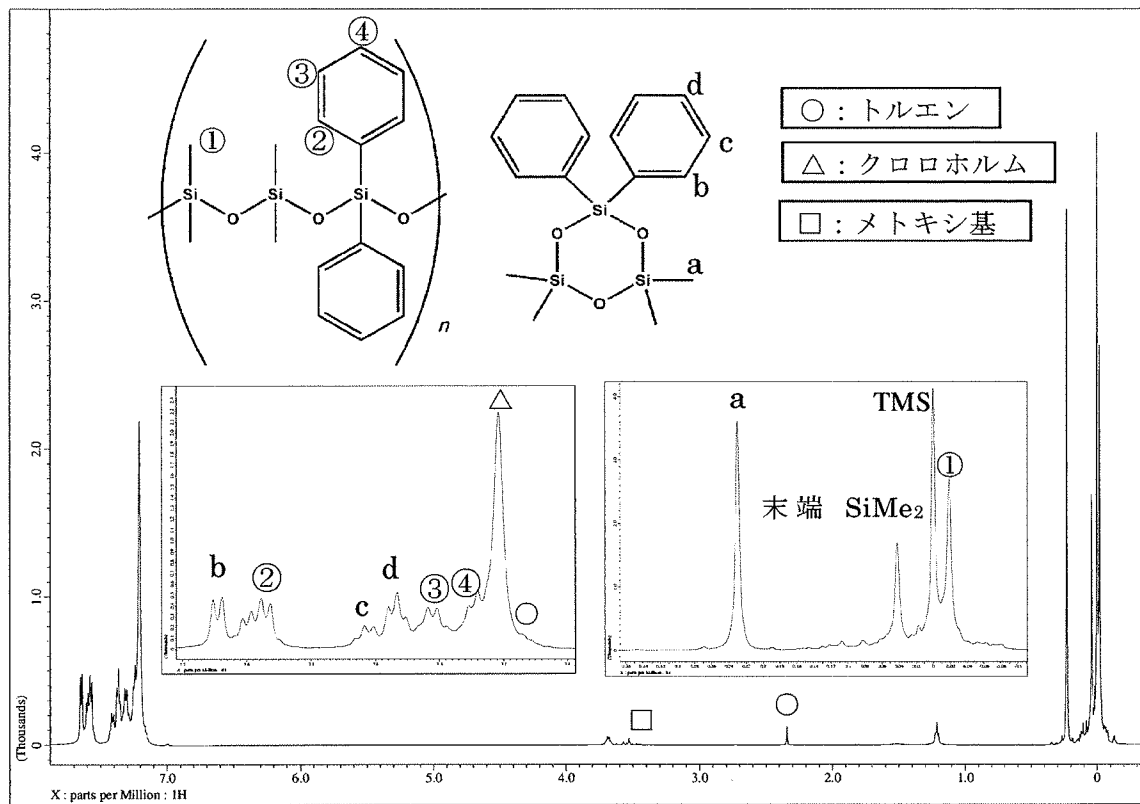
[図8]



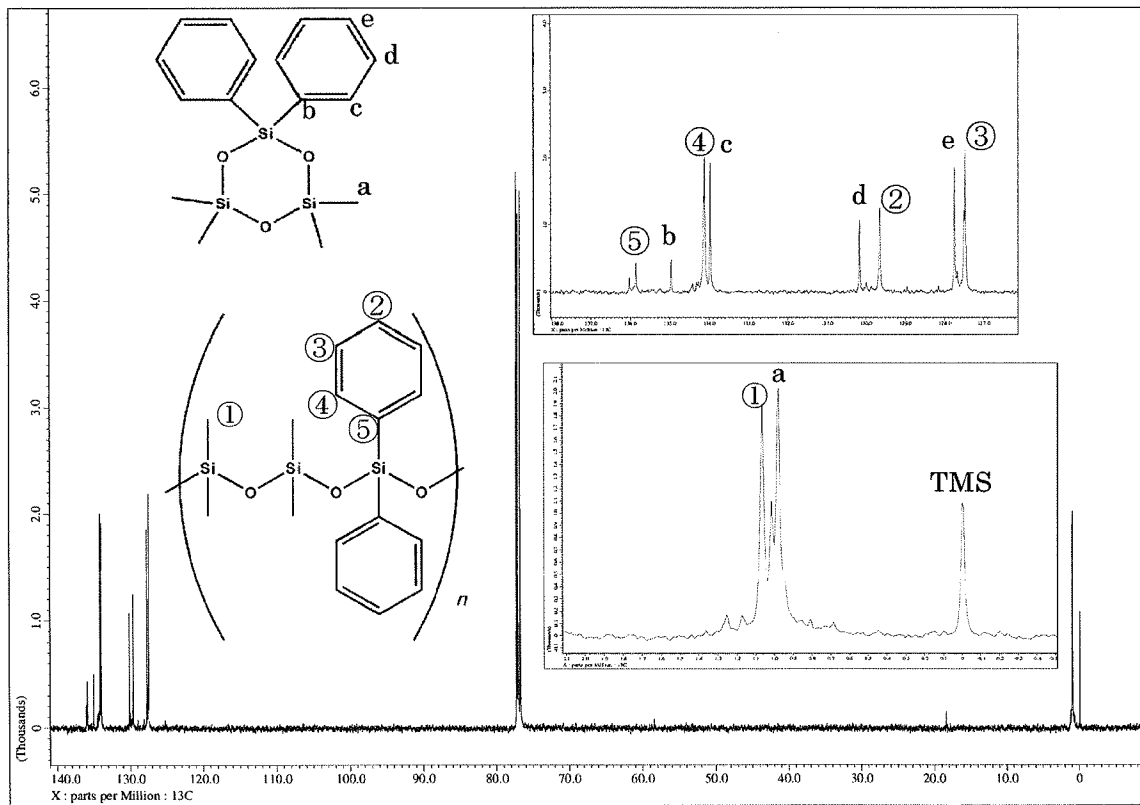
[図9]



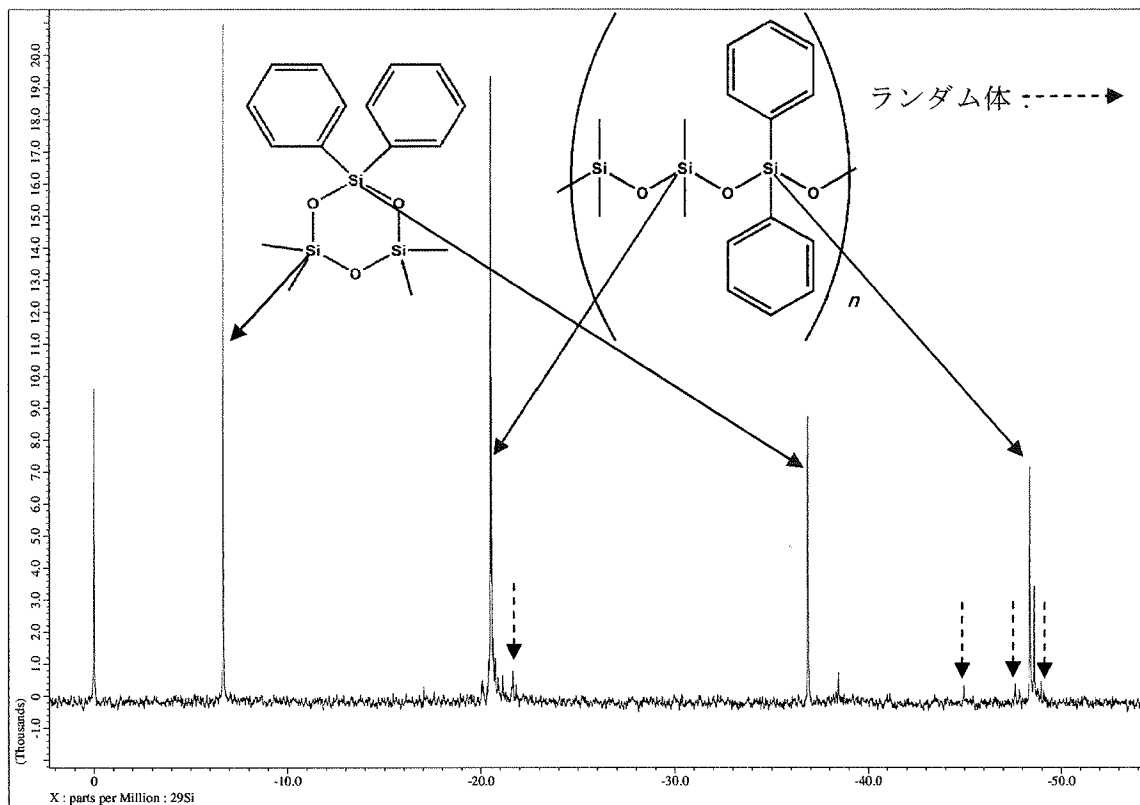
[図10]



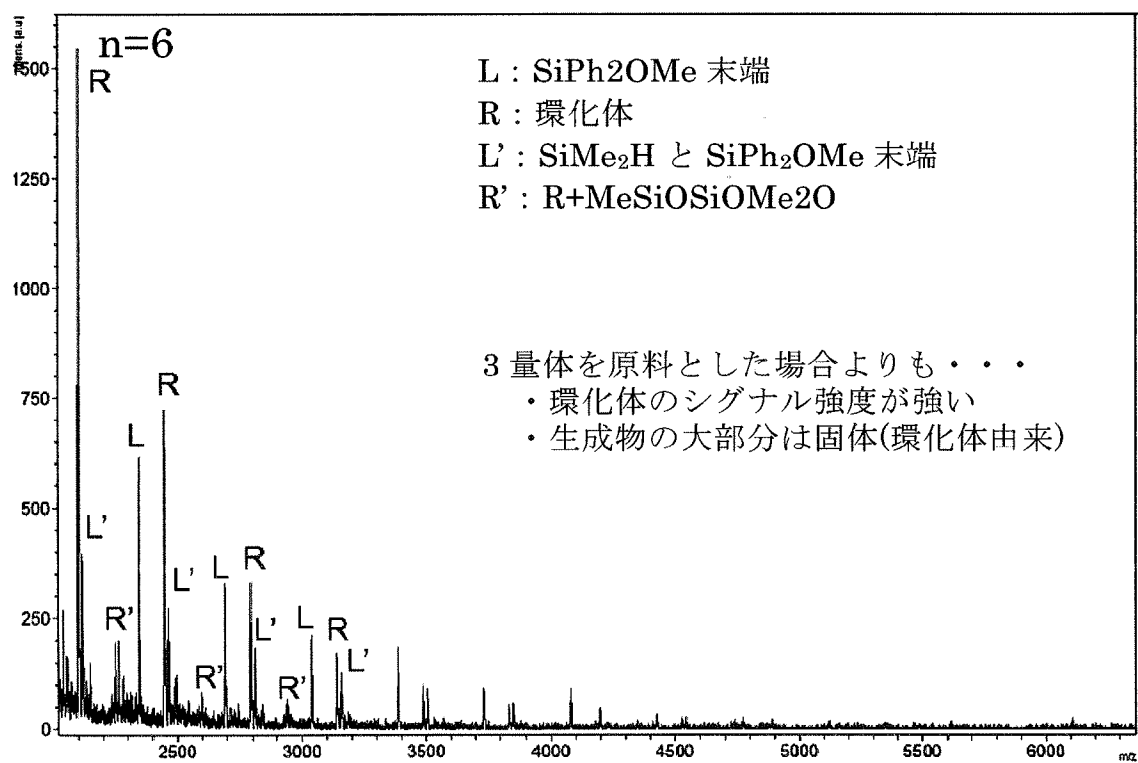
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/08(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)

C08G77/08

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	US 2004/0127668 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.), 01 July 2004 (01.07.2004), & US 2005/0033001 A1 & WO 2006/020752 A1 & EP 1828212 A1	1-6
A	Slawomir Rubinsztajn et al., A New Polycondensation Process for the Preparation of Polysiloxane Copolymers, Macromolecules, 2005, 38(4), p.1061-1063	1-6
A	Masafumi UNNO et al., "Lewis-san o Mochiita Shinki Siloxane Gosei Hanno", Abstracts the Symposium on Main Group Element Chemistry, 2013, 40, pages 11 to 12	1-6

☐ 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
29 September 2016 (29.09.16)

Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/08 (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. C08G77/08

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	US 2004/0127668 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2004.07.01, & US 2005/0033001 A1 & WO 2006/020752 A1 & EP 1828212 A1	1-6
A	Slawomir Rubinsztajn et al., A New Polycondensation Process for the Preparation of Polysiloxane Copolymers, Macromolecules, 2005, 38(4), p.1061-1063	1-6

☒ 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

29.09.2016

国際調査報告の発送日

13.12.2016

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)

安田 周史

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	海野 雅史 et al., ルイス酸を用いた新規シロキサン合成反応, 有機典型元素化学討論会要旨集, 2013, 40, p. 11-12	1 - 6