

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7249954号
(P7249954)

(45)発行日 令和5年3月31日(2023.3.31)

(24)登録日 令和5年3月23日(2023.3.23)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 G 77/20 (2006.01) C 0 8 G 77/20
 C 0 8 G 77/44 (2006.01) C 0 8 G 77/44

請求項の数 9 (全15頁)

(21)出願番号	特願2019-557449(P2019-557449)	(73)特許権者	590001418 ダウ シリコーンズ コーポレーション アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(86)(22)出願日	平成30年4月18日(2018.4.18)	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65)公表番号	特表2020-518686(P2020-518686 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和2年6月25日(2020.6.25)	(74)代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(86)国際出願番号	PCT/US2018/028087	(72)発明者	スワイヤー、スティーブン アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 8 6 ミッドランド、ウエスト ザルツブルグ ロード 2 2 0 0
(87)国際公開番号	WO2018/204068		
(87)国際公開日	平成30年11月8日(2018.11.8)		
審査請求日	令和3年4月5日(2021.4.5)		
(31)優先権主張番号	62/502,005		
(32)優先日	平成29年5月5日(2017.5.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
前置審査			

最終頁に続く

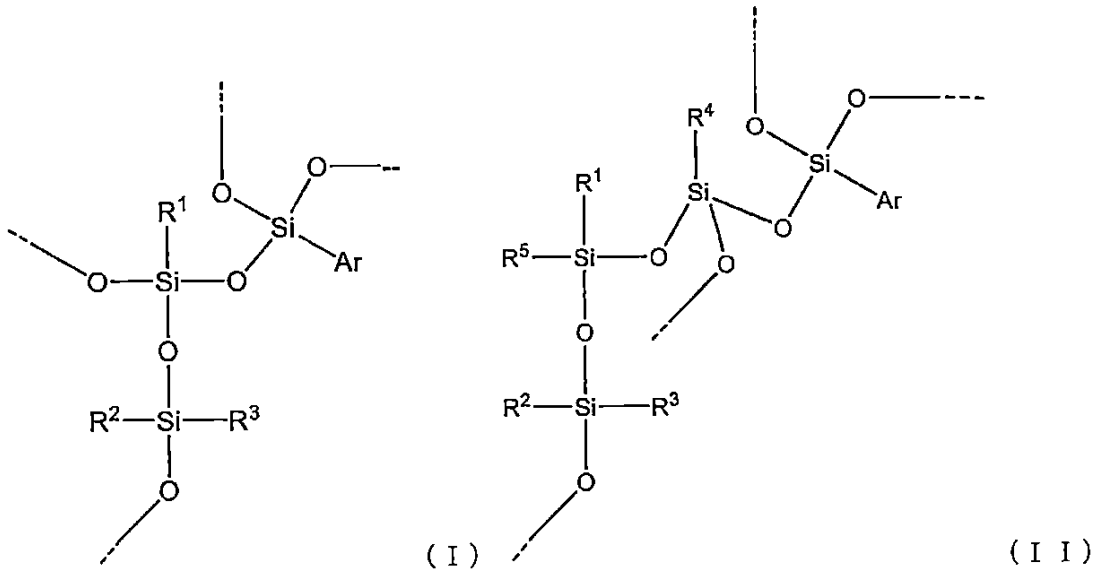
(54)【発明の名称】 ヒドロシリル化硬化性シリコーン樹脂

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)の単位及び式(II)の単位のうちの少なくとも1つを含むポリシロキサン

【化1】



10

(式中、Arは、 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルであり、 R^1 は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルである)及び少なくとも0.1ppmであり1ppm以下のヒドロシリル化触媒を含む、ヒドロシリル化硬化性組成物であって、

20

前記ポリシロキサンが、20～60モル%の $[ArSiO_{3/2}]$ 単位、及び40～80モル%の $[R^2R^3SiO_{2/2}]$ 単位を含む、ヒドロシリル化硬化性組成物。

【請求項2】

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルを表す、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

R^1 が、 $C_2 \sim C_8$ アルケニルである、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

前記ポリシロキサンが、式(I)の単位を含み、前記ポリシロキサン中の R^1 基の25モル%未満が式(II)の単位からのものである、請求項3に記載の組成物。

30

【請求項5】

式(I)又は式(II)中の $[R^2R^3SiO_{2/2}]$ 単位が、10～500の $[R^2R^3SiO_{2/2}]$ 単位を有するポリシロキサン鎖の一部である、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記ポリシロキサンが、0.5～4.5モル%の $[R^1SiO_{3/2}]$ 単位を更に含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が、独立して、メチル又はエチルを表す、請求項6に記載の組成物。

40

【請求項8】

式(I)中の $[R^2R^3SiO_{2/2}]$ 単位が、30～200の $[R^2R^3SiO_{2/2}]$ 単位を有するポリシロキサン鎖の一部である、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 がメチルであり、 R^1 がビニルであり、Arがフェニルである、請求項8に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

キル基及びアルケニル基は、非置換である。アリアル基は、単核又は多核であり得る芳香族化合物から誘導される。アリアル基は、アルキル基又はアルコキシ基によって置換されてもよい。好ましくは、アリアル基は、非置換である。好ましくは、アリアル基は、ヒドロカルビル基である。

【0007】

本明細書で使用するとき、別途記載のない限り、分子量 M_n 、 M_w 及び M_z は、従来の意味を有し、ゲル浸透クロマトグラフィにより測定される。本明細書で、分子量は、g / モル単位で報告する。

【0008】

好ましくは、式 (I) 又は (II) 中の $-OSi(R^2)(R^3)-$ 単位は、10 ~ 500 のこれらの単位 ($[R^2R^3SiO_2/2]$ 単位又は D 単位) を有するポリシロキサン鎖の一部であり、好ましくは少なくとも 20、好ましくは少なくとも 30、好ましくは少なくとも 35 であり、好ましくは 400 以下、好ましくは 300 以下、好ましくは 200 以下、好ましくは 150 以下である。好ましくは、 R^2 及び R^3 は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{12}$ アリアル、好ましくはフェニル又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくはフェニル又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチル又はエチル、好ましくはメチルを表す。好ましくは、 R^2 及び R^3 は、同じアルキル基を表す。好ましくは、 R^4 及び R^5 は、独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{12}$ アリアル、好ましくはフェニル又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチル又はエチル、好ましくはメチルを表す。「- -」又は「- - -」で終わる結合は、別のシロキサン単位のケイ素原子又は水素に接続するものとして理解される。

【0009】

好ましくは、 R^1 は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_6$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_4$ アルケニル、好ましくはビニルである。好ましくは、 R^1 がビニルよりも大きい場合、二重結合は末端位置にある。好ましくは、 R^1 は、非環式である。 R^1 を含むシロキサン単位は、 $[R^1SiO_3/2]$ 単位、又は T - アルケニル単位若しくは T アルケニル単位と表記される。

【0010】

好ましくは、Ar は、 $C_6 \sim C_{14}$ アリアル、好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリアル、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリアル、好ましくはフェニルである。好ましくは、Ar は、複素環式芳香環を含まない。好ましくは、Ar は、ヘテロ原子を含まない。好ましくは、Ar は、縮合環を含まない。好ましくは、Ar 基上の任意の置換基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はアルコキシ基に限定される。好ましくは、Ar 基は、非置換である。Ar を含むシロキサン単位は、 $[ArSiO_3/2]$ 単位、又は T - アリアル単位若しくは T アリアル単位と表記される。

【0011】

好ましくは、ポリシロキサンは、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合を含む、0.5 ~ 4.5 モル%の $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基を含み、好ましくは 0.8 ~ 4、好ましくは 1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2.5 である。好ましくは、ポリシロキサンは、20 ~ 60 モル%の T アリアル単位を含み、好ましくは少なくとも 25 モル%、好ましくは少なくとも 28 モル%であり、好ましくは 55 モル%以下、好ましくは 52 モル%以下である。好ましくは、ポリシロキサンは、0.5 ~ 4.5 モル%の T アルケニル単位を含み、好ましくは少なくとも 0.8 モル%、好ましくは少なくとも 1.0 モル%であり、好ましくは 4 モル%以下、好ましくは 3 モル%以下、好ましくは 2.5 モル%以下である。好ましくは、ポリシロキサンは、40 ~ 80 モル%の D 単位を含み、好ましくは少なくとも 45 モル%、好ましくは少なくとも 48 モル%であり、好ましくは 75 モル%以下、好ましくは 72 モル%以下である。好ましくは、T アリアル単位は、好ましくは少なくとも 500 g / モルの分子量を有する非直鎖状ブロック中に配置され、好ましくは、ポリシロキサンは、少なく

10

20

30

40

50

とも20,000g/モルの重量平均分子量を有する。好ましくは、少なくとも50モルの炭素-炭素二重結合を有する単位（これはアリール単位を含まない）は、T単位として存在し、好ましくは少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも80モル%、好ましくは少なくとも90モル%である。

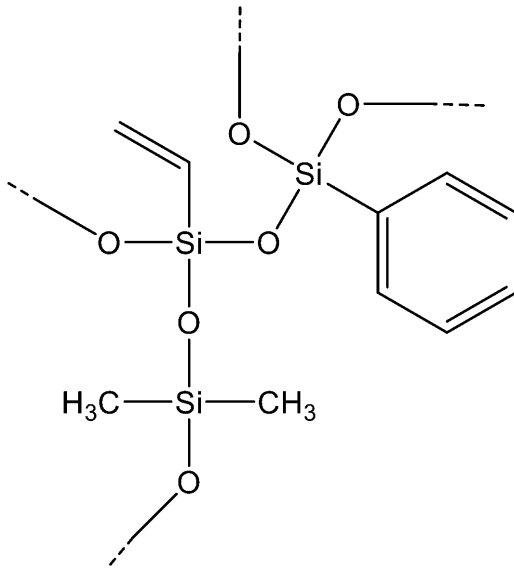
【0012】

好ましくは、ヒドロシリル硬化性ポリシロキサンは、式(I)の単位を含む。好ましくは、ヒドロシリル硬化性ポリシロキサン中のR¹基の50モル%未満は、式(II)の単位からのものであり、好ましくは25モル%未満、好ましくは10モル%未満、好ましくは5モル%未満、好ましくは1モル%未満である。

【0013】

本発明の好ましい実施形態において、ヒドロシリル硬化性ポリシロキサンは、式(III)の単位を含む。

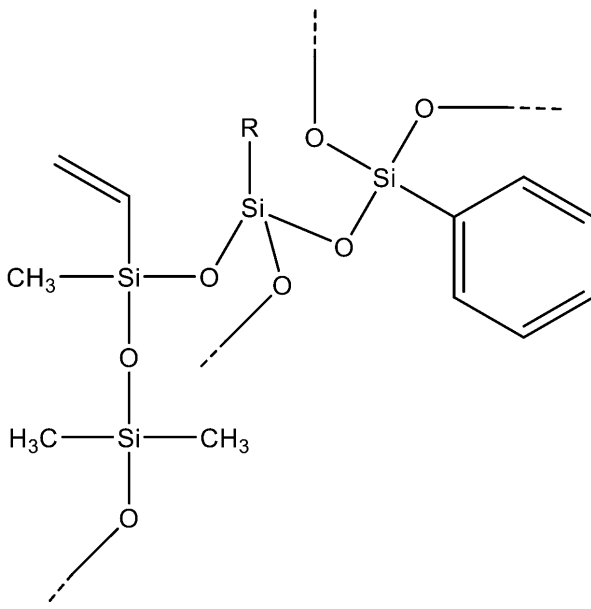
【化2】



【0014】

本発明の好ましい実施形態において、ヒドロシリル硬化性ポリシロキサンは、式(IV)の単位を含む。

【化3】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明は、更に、ヒドロシリル硬化性ポリシロキサンを含む硬化性シリコーン組成物を目的とする。好ましくは、組成物は、ヒドロシリル化触媒及び架橋剤を更に含む。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、ヒドロシリル化触媒は、硬化性シリコーン組成物中に、触媒量で、ポリシロキサンとともに、組成物の硬化を促進するのに十分な量で存在する。好適なヒドロシリル化触媒としては、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム若しくはイリジウム金属をはじめとする白金族金属、又はこれらの有機金属化合物、及びこれらのいずれか2つ以上の組み合わせが挙げられるが、これらに特に限定されない。好ましい実施形態において、ヒドロシリル化触媒は、白金黒、白金化合物〔塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、塩化白金酸と一価アルコールとの反応生成物、白金ビス(エチルアセトアセテート)、白金ビス(アセチルアセトネート)、白金ジクロライドなど〕、及び白金化合物のオレフィン若しくは低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体、又はマトリックス若しくはコアシェル型構造内にマイクロカプセル化された白金化合物である。

10

【 0 0 1 7 】

好ましくは、ヒドロシリル化触媒は、0.1~5ppmの量で組成物中に存在し、好ましくは少なくとも0.2ppm、好ましくは少なくとも0.25ppmであり、好ましくは3ppm以下、好ましくは2ppm以下、好ましくは1.5ppm以下、好ましくは1ppm以下、好ましくは0.7ppm以下、好ましくは0.5ppm以下である。

【 0 0 1 8 】

好ましくは、架橋剤は、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個のケイ素結合水素原子を含有するポリシロキサンである。好ましくは、ケイ素結合水素以外のケイ素結合基は、フェニル又はC₁~₁₀アルキルであり、オルガノポリシロキサン中の全アルケニル1モル当たり約0.8モル~約2.5モルのケイ素結合水素を提供する量であり、好ましくは0.8~1.5、好ましくは0.9~1.2である。好ましくは、架橋剤自体は、約0.3質量%~2.0質量%のケイ素結合水素を含むオルガノポリシロキサンである。好ましくは、R₃SiO_{3/2}単位、R₂SiO_{2/2}単位、R₃SiO_{1/2}、及びHR₂SiO_{1/2}及び/又はHR₃SiO_{2/2}(式中、ケイ素結合R基は、フェニル又はC₁~₁₀アルキル、好ましくはフェニル又はメチルである)を含有する直鎖オルガノポリシロキサンである。好ましい架橋剤は、M^H_{0.6}T^{Ph}_{0.4}(「M」単位上の指定されていない任意の基はメチルであり、例えば、M^Hは、M^H(CH₃)₂である)。

20

30

【実施例】

【 0 0 1 9 】

シロキサンの調製

実施例 1

(実施例2と同じプロセスだが、表3に示すように、T-フェニルの量が多い)

【 0 0 2 0 】

実施例 2

(直鎖状物キャッピング工程でのT-ビニルの組み込み(生成物の分子量を制御するための最適な方法を使用))

40

組成: 45重量%のPh-T(Dow Corning RSN-0217 Flake Resin: 略して217フレーク)+55重量%の101dpのPDMS+1.4モル%のT-ビニル(ビニルトリアセトキシシラン由来: VTA)

1L四口丸底フラスコに217フレーク(90.0g、0.659モルのSi)及びトルエン(240.77g)を充填した。このフラスコに、温度計と、テフロン攪拌パドルと、水冷コンデンサに取り付けたDean Stark装置とを備え付けた。窒素封入を行った。加熱マントルを加熱に使用した。Dean Starkに予めトルエンを充填した。還流させながら30分にわたって加熱した。この工程は、存在し得る任意の水を除去するために行われた。トルエン(59.23g)+シラノール末端PDMS(110.0g、1.478モルのSi、0.0293モルのSiOH)の溶液を、ビニルトリアセ

50

トキシシラン (VTA) でキャッピングした。これは、VTA (7.14 g、0.0307モルのSi) をシラノール末端PDMSに添加し、室温にて1時間にわたって混合することによって、窒素下のグローブボックス内で調製した(同日)。

【0021】

樹脂 - 直鎖状物カップリング - 還流から数度下まで冷却した。ジアセトキシでキャッピングされたPDMS溶液を樹脂溶液に素早く添加した。還流させながら2時間にわたって加熱した。

【0022】

樹脂 - 樹脂カップリングCF = 5.0 CF = [MTA / ETA (モル) / フェニル - T上のSi (モル)] * 100 106 まで冷却し、次いで、50 / 50 MTA / ETA (7.49 g、0.0330モル) を添加した。還流させながら1時間にわたって加熱した。

10

【0023】

水処理1 & 2 - 以下のプロセスを2回繰り返した: [約90 でDI水(23.0 g) を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。] (各洗浄 - モル比20:1、水:総MTA / ETA + VTA)

【0024】

分子量制御 - 100.2 gの揮発物を留去して、固形分を最大約50%に増加させた。還流させながら4時間にわたって加熱した。分子量の増加は、2次多項式に従った。

【0025】

比較例1

(RRカップリング工程でのT - ビニルの組み込み)

組成: 56重量%のPh - T (217フレーク) + 44重量%の46 dpのPDMS + 1.57モル%のT - ビニル

2L四口丸底フラスコに、217フレーク(Ph - T) (224.0 g、1.64モルのSi) 及びトルエン(394.12 g) を充填した。このフラスコに、温度計と、テフロン攪拌パドルと、水冷コンデンサに取り付けたDean Stark装置とを備え付けた。窒素封入を行った。加熱マントルを加熱に使用した。Dean Starkに予めトルエンを充填した。還流させながら30分にわたって加熱した。この工程は、存在し得る任意の水を除去するために行われた。トルエン(94.77 g) + シラノール末端PDMS (176.0 g、2.36モルのSi、0.102モルのSiOH) の溶液に、モル比50 / 50のメチルトリアセトキシシランとエチルトリアセトキシシラン(MTA / ETA) でキャッピングした。これは、MTA / ETA (24.45 g、0.1076モルのSi) をシラノール末端PDMSに添加し、室温にて1時間にわたって混合することによって、窒素下のグローブボックス内で調製した(同日)。

30

【0026】

樹脂 - 直鎖状物カップリング - 還流から数度下まで冷却した。ジアセトキシでキャッピングされたPDMS溶液を樹脂溶液に素早く添加した。還流させながら2時間にわたって加熱した。

【0027】

樹脂 - 樹脂カップリングCF = 4.0 CF = [VTA (モル) / フェニル - T上のSi (モル)] * 100 106 まで冷却し、次いで、ビニルトリアセトキシシラン(15.23 g、0.0656モル) を添加した。還流させながら1時間にわたって加熱した。

40

【0028】

水処理1 & 2 - 次のプロセスを2回繰り返した: [約90 でDI水(46.8 g) を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。]

約60%の固形分を目標に、224.1 gの揮発物を留去した。この工程は、主に、一部の酢酸を除去して最終的な2回の水処理の効率を高めるために行った。

【0029】

50

水処理 3 & 4 - 次のプロセスを 2 回繰り返した： [約 90 で D I 水 (46 . 8 g) を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。]

【 0 0 3 0 】

最終ワークアップ - 109 . 3 g の揮発物を留去して、NVC を 70 ~ 75 % に増加させた。室温まで冷却し、次いで、Magna , Nylon , Supported , Plain 5 . 0 μm フィルターに通して濾過した。

【 0 0 3 1 】

比較例 2

(樹脂 - 直鎖状物カップリング工程での D - ビニルの組み込み (生成物の分子量を制御するための最適な方法を使用))

組成： 45 重量 % の Ph - T (217 フレーク) + 55 重量 % の 101 dp の PDMS + 1 . 4 モル % の D - ビニル

1 L 四口丸底フラスコに 217 フレーク (90 . 0 g、0 . 659 モルの Si) + トルエン (240 . 77 g) を充填した。このフラスコに、温度計と、テフロン攪拌パドルと、水冷コンデンサに取り付けた Dean Stark 装置とを備え付けた。窒素封入を行った。加熱マントルを加熱に使用した。Dean Stark に予めトルエンを充填した。還流させながら 30 分にわたって加熱した。これは、存在し得る任意の水を除去するために行われた。トルエン (59 . 23 g) + シラノール末端 PDMS (110 . 0 g、1 . 478 モルの Si、0 . 0293 モルの SiOH) の溶液を、MTA / ETA でキャッピングした。これは、50 / 50 MTA / ETA (6 . 98 g、0 . 0307 モルの Si) をシラノール末端 PDMS に添加し、室温にて 1 時間にわたって混合することによって、窒素下のグローブボックス内で調製した (同日) 。

【 0 0 3 2 】

樹脂 - 直鎖状物カップリング - 還流から数度下まで冷却した。ジアセトキシでキャッピングされた PDMS 溶液を樹脂溶液に素早く添加した。還流させながら 2 時間にわたって加熱した。

【 0 0 3 3 】

ビニルメチルジアセトキシシランカップリング - 106 でビニルメチルジアセトキシシラン (5 . 83 g、0 . 0310 モルの Si) を添加した。還流させながら 1 時間にわたって加熱した。

【 0 0 3 4 】

VMDA 水処理 - 約 90 で D I 水 (27 . 0 g) を添加した。化学量論 - モル比 20 : 1、水：総 MTA / ETA + VMDA。加熱して還流させ、共沸蒸留によって水を除去した。

【 0 0 3 5 】

樹脂 - 樹脂カップリング $CF = 2 . 0$ $CF = [MTA / ETA (モル) / フェニル - T 上の Si (モル)] * 100 - 106$ まで冷却し、次いで、50 / 50 MTA / ETA (3 . 00 g、0 . 0132 モル) を添加した。還流させながら 1 時間にわたって加熱した。

【 0 0 3 6 】

水処理 1 & 2 - 次のプロセスを 2 回繰り返した： [約 90 で D I 水 (27 . 0 g) を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。]

【 0 0 3 7 】

分子量制御 - 100 . 5 g の揮発物を留去して、固形分を約 50 % に増加させた。還流させながら 2 時間 50 分にわたって加熱した。分子量の増加は、2 次多項式に従った。

【 0 0 3 8 】

水処理 3、4、5 - 次のプロセスを 3 回繰り返した： [約 90 で D I 水 (27 . 0 g) を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。]

一部のトルエンを真空下で留去して、固形分を約 75 % に増加させた。これは、1 L 丸底フラスコ内で、50 の油浴温度でロータリーエバポレータ (rotovapor) で行った

10

20

30

40

50

。真空下で固体を増加させて、分子量の増加を最小限にした。直径142mmのMagn a , Nylon , Supported , Plain , 5.0Micronフィルターに通して加圧濾過した。

【0039】

結果：NVCサンプルは透明であった。単離収率：溶液230.0g（

【0040】

76.1%NVC = 固形分175.0g）

生成フィルムの屈折率 = 1.468（633nmの赤色光を使用したMetrico n 2010 Prism Couplerで測定）

【0041】

比較例3：

（RRカップリング工程でのT - ビニルの組み込み）

組成：45重量%のPh - T（217フレーク）+ 55重量%の101dpのPDM S + 1.4モル%のT - ビニル

1L四口丸底フラスコに217フレーク（90.0g、0.659モルのSi）及びトルエン（240.77g）を充填した。このフラスコに、温度計と、テフロン攪拌パドルと、水冷コンデンサに取り付けたDean Stark装置とを備え付けた。窒素封入を行った。加熱マントルを加熱に使用した。Dean Starkに予めトルエンを充填した。還流させながら30分にわたって加熱した。この工程は、存在し得る任意の水を除去するために行われた。トルエン（59.23g）+ シラノール末端PDMS（110.0g、1.478モルのSi、0.0293モルのSiOH）の溶液に、モル比50/50のメチルトリアセトキシシランとエチルトリアセトキシシラン（MTA/ETA）でキャッピングした。これは、MTA/ETA（6.98g、0.0307モルのSi）をシラノール末端PDMSに添加し、室温にて1時間にわたって混合することによって、窒素下のグローブボックス内で調製した（同日）。

【0042】

樹脂 - 直鎖状物カップリング - 還流から数度下まで冷却した。ジアセトキシでキャッピングされたPDMS溶液を樹脂溶液に素早く添加した。還流させながら2時間にわたって加熱した。

【0043】

樹脂 - 樹脂カップリングCF = 4.7 CF = [VTA（モル）/フェニル - T上のSi（モル）]^{*} 100 106 まで冷却し、次いで、ビニルトリアセトキシシラン（7.14g、0.0307モル）を添加した。還流させながら1時間にわたって加熱した。

【0044】

水処理1&2 - 次のプロセスを2回繰り返した：[約90 でDI水（22.1g）を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。]

約50%の固形分を目標に、100.1gの揮発物を留去した。還流させながら1.25時間にわたって加熱して、分子量を増加させた。

【0045】

水処理3、4&5 - 次のプロセスを3回繰り返した：[約90 でDI水（22.1g）を添加し、次いで、共沸蒸留によって水を除去した。]

【0046】

最終ワークアップ - 一部の揮発物（120.2g）を留去して、固形分を最大約75%に増加させた。室温まで冷却し、次いで、Magn a , Nylon , Supporte d , Plain 5.0µmフィルターに通して濾過した。

【0047】

比較例4：

（RRカップリング工程でのD - ビニルの組み込み、T^{Ph} - Dビニル - DMe₂）

組成：45重量%のPh - T（217フレーク）+ 55重量%の101dpのPDM S + 1.4モル%のD - ビニル

10

20

30

40

50

1 L 四口丸底フラスコに 217 フレーク (90.0 g、0.659 モルの Si) 及びトルエン (240.77 g) を充填した。このフラスコに、温度計と、テフロン攪拌パドルと、水冷コンデンサに取り付けた Dean Stark 装置とを備え付けた。窒素封入を行った。加熱マントルを加熱に使用した。Dean Stark に予めトルエンを充填した。還流させながら 30 分にわたって加熱した。この工程は、存在し得る任意の水を除去するために行われた。トルエン (59.23 g) + シラノール末端 PDMS (110.0 g、1.478 モルの Si、0.0293 モルの SiOH) の溶液を、ビニルメチルジアセトキシシラン (VMDA、5.78 g、0.0307 モルの Si) でキャッピングした。これは、VMDA をシラノール末端 PDMS に添加し、室温にて 1 時間にわたって混合することによって、窒素下のグローブボックス内で調製した (同日)。

10

【0048】

樹脂 - 直鎖状物カップリング - 還流から数度下まで冷却した。キャッピングされた PDMS 溶液を樹脂溶液に素早く添加した。21.9 g のトルエンを添加した。還流させながら 4 時間にわたって加熱した。室温まで冷却すると、反応混合物は、非常に混濁した。したがって、この経路は、光学用途に有用な材料を製造するのに有効ではない。

【0049】

硬化速度試験

a) 同量の Pt を使用 - i) 比較例 1 及び ii) 実施例 1 の各生成物を用いて、1.57 モル% のビニル - T で変性された 56 重量% の Ph - T - 46 dp の PDMS 樹脂 - 直鎖状物 (成分組成: $M^{H_{0.6}T^{Ph_{0.4}}}$ SiH 架橋剤、SiH / ビニル = 1.0、500 ppm の DODS (ジオクタデシルジスルフィド、2 / 1 モル / モルの TPP / Pt (トリフェニルホスフィン) 及び 1 ppm の Pt) の DSC サーマグラムを 10 / 分 (オープンパン、He 雰囲気) で得た。

20

【0050】

実施例 1 の生成物を含有する処方物は、比較例 2 の生成物を含有する処方物が示した発熱ピーク (Tピーク; 160.98) よりも低い反応発熱ピーク (144.15) を示した。これは、実施例 1 の生成物がより高い硬化速度をもたらすことを示す。

【0051】

b) 様々な量の Pt を使用 - i) 実施例 1 及び ii) 比較例 1 の各生成物を用いた、Pt 濃度に対する、56 重量% の Ph - T (217) + 44% の 46 dp の PDMS、1.57 モル% のビニル - T サンプルに関するヒドロシリル化反応の発熱の DSC 解析 (20 / 分、He 雰囲気、オープンパン); 反応発熱ピーク (Tピーク) における温度を計算した。成分組成: T - ビニル樹脂 - 直鎖状物 + $M^{H_{0.6}T^{Ph_{0.4}}}$ (SiH / ビニル = 1.0) + Pt。

30

【0052】

以下の表は、異なる Pt の濃度における Tピークの値 () を含む。データは、対数式: $T_{ピーク} = 11.11 \ln(\text{ppm Pt}) + 142.46$ に適合し、相関係数 $R^2 = 0.9967$ である。

【表 1】

	0.25ppmのPt	0.5ppmのPt	1ppmのPt	2.5ppmのPt
実施例1	158.2	150.3	142.1	132.9
比較例1			156.0	

40

【0053】

1 ppm の比較例 1 と同じ Tピークを達成するのに必要な Pt は、実施例 1 では、0.31 ppm のみである。

50

【表 2】

表 2 : ビニル官能性 Ph-T-PDMS の例及び比較例。組成 : 1 ppm の Pt、250 ppm の DODS、13.5 ppm の TPP、RMS 356 SiH/Vi = 1

		ベース樹脂-直鎖状組成物	ビニル (モル%)	ビニル環境	硬化速度	光学的透明度
実施例1	26358-023	56重量%のPh-T-46dpのPDMS	1.57	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	高	高
実施例2	26358-027	45重量%のPh-T-101dpのPDMS	1.40	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	高	高
比較例1	26358-021	56重量%のPh-T-46dpのPDMS	1.57	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	低	高
比較例2	26358-035	45重量%のPh-T-101dpのPDMS	1.40	T ^{Ph} -D ^{ビニル} -T ^{Ph}	中	高
比較例3	26358-037	45重量%のPh-T-101dpのPDMS	1.40	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	低	高
比較例4	26358-033	45重量%のPh-T-101dpのPDMS	1.40	T ^{Ph} -D ^{ビニル} -D ^{Me2}	n/a	低

10

【表 3】

表の基礎を形成する詳細な結果

ビニル (モル%)	Ph-T (重量%)	ビニル環境	成分組成 (ppm)、 RMS 356 (SiH/Vi=1)			T _{オンセット-1} (°C)	T _{ピーク-1} (°C)	□H _{反応-1} (J/g)	T _{オンセット-2} (°C)
			Pt (ppm)	DODS (ppm)	TPP (ppm)				
1.57	56	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	1	250	13.5、6mo.	116.9	150.8	5.74	247.1
1.57	56	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	1	250	13.5	137.0	163.2	4.94	長いテール
1.40	45	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	1	250	13.5	119.0	152.9	4.47	長いテール
1.40	45	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	1	250	13.5	136.4	169.6	4.78	長いテール
1.40	45	T ^{Ph} -D ^{ビニル} -D ^{Me2}	光学的に透明でないサンプル(無効なRLカップリング?)* * *						
1.40	45	T ^{Ph} -D ^{ビニル} -T ^{Ph}	1	250	13.5	122.4	156.2	6.60	小さなショルダー

20

【表 4】

表 3

	ビニル (モル%)	Ph-T (重量%)	ビニル環境	硬化 500時間 225°C 23°Cにおける225°C中の変化率								
				TS MPa	EB %	YM MPa	TS MPa	EB %	YM MPa	TS MPa/時	EB %/時	YM MPa/時
実施例1	1.57	56	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	6.74	94	116	7.15	29	103	0.0008	-0.13	-0.026
実施例2	1.40	45	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	5.41	171	19.6	4.39	56	17	-0.0021	-0.23	-0.005
比較例1	1.57	56	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	6.11	109	152	8.05	35	112	0.0039	-0.15	-0.081
比較例2	1.40	45	T ^{Ph} -D ^{ビニル} -T ^{Ph}	4.88	211	37.8	5.01	70	31	0.0003	-0.28	-0.014
比較例3	1.40	45	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	4.74	232	27.5	4.78	59	22	0.0001	-0.33	-0.010

30

【表 5】

表 4 : RMS 356、異なる濃度の Pt (阻害剤なし) で処方したビニル官能性 Ph-T-PDMS 及び比較例と硬化速度の結果 (DSC から) 及び熱安定性 ; 組成物は、ビニル官能性樹脂-直鎖状物、RMS 356 (SiH/Vi = 1) 及び Pt のみを含有する。

	ビニル (モル%)	Pt (ppm)	ビニル環境	DSC 硬化発熱温度	225°C で 500 時間後の直鎖状物の T _g 変化	225°C エージング中の E' の変化 (120°C)
実施例3	1.57	1	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	142°C	18.6°C	0.146MPa/時
実施例4	1.57	0.31	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -D ^{Me2}	156°C	6.0°C	0.137MPa/時
比較例5	1.57	1	T ^{Ph} -T ^{ビニル} -T ^{Ph}	156°C	23.9°C	0.150MPa/時

40

50

【0054】

これらの結果は、本発明の組成物が、硬化速度を維持しながら、より低い白金レベルでより良好な熱安定性をもたらすことができることを実証するものである。

【0055】

表2の詳細な結果に記載された不適合の問題なく、D^{Me2}の隣にD^{Vi}を導入するために、いくつかの追加の実験を実施した。

【0056】

D^{Me2}に隣接するビニル-DとT^{Ph}に隣接するビニル-D：硬化速度

D^{Me2}の隣にビニル-Dを組み込む別の方法は、ビニルメチルジアセトキシシランでキャッピングし、続いて加水分解して比較的非反応性の第2のアセトキシ基をシラノールに変え、樹脂との更なるカップリングを確実に可能にすることである。樹脂-直鎖状物カップリング及び樹脂-樹脂カップリングを引き起こすためには、メチル/エチルトリアセトキシシランが必要であるため、比較的煩雑な合成及びT^{Ph}-T^{Me/Et}-D^{Vi}-D^{Me2}のビニル環境(表7の実施例3)となる。表7は、この系を、T^{Ph}-D^{Vi}-T^{Ph}鎖を形成するRRカップリング剤の一部としてビニル-Dを使用する対照例と比較する。データのレオロジー及びDSCデータは、予想されるとおり、再度、D^{Me2}単位に隣接するビニル部分が、より高い硬化速度を示すことを裏付けるものである。

10

【表6】

表1：ビニル官能性Ph-T-PDMS樹脂-直鎖状物の組成及び硬化速度に関する結果の要約；組成：1ppmのPt、T^{PP}(トリフェニルホスフィン)、RMS 352 SiH/Vi=1。

20

ID		実施例5	比較例5
		PhT45-DP100	PhT45-DP100 新規2
ビニル位置		直鎖状物末端	
化学組成		樹脂上	
	計算値	D _{65.0} ^{Vi} D _{1.1} ^{Me/Et} T _{2.9} ^{Ph} T _{31.0}	D _{65.0} ^{Ph} T _{31.0} ^{Vi} D _{1.1} ^R T _{2.9}
	(NMR)	^{Vi} D _{1.35} D _{66.51} ^R T _{1.39} ^{Ph} T _{30.75}	
Vi	重量%	0.32	0.32
Mw	GPC	43400	46900
最小G'	Pa	13,320	885
最大タンδ		1.295	4.445
タンδ<1までの時間	分	7.367	35.97
DSC Tピーク	°C	143.0	146.7

30

【0057】

実施例5：T^{Ph}-T^{Me/Et}-D^{Vi}-D^{Me2}：D-ビニルでキャッピングされた直鎖状物を含む樹脂直鎖状物を続けて加水分解し、T^{Ph}と更にカップリングする

M^{Vi}(OH)末端PDMS(Dp122)の調製

300mL四口フラスコに、温度計と、還流冷却器に取り付けたDean-Starkトラップと、テフロン攪拌パドルを備えた機械的攪拌機とを備え付けた。OH末端PDMS(Dp103、120g、15.7mmol)及びトルエン(65g)をフラスコに充填し、還流下で1時間にわたって攪拌して脱水した。溶液を室温まで冷却した後、過剰のViMeSi(OAc)₂(11.8g、62.8mmol)を添加し、攪拌を室温で0.5時間にわたって継続し、次いで、還流下で2時間にわたって攪拌した。残留ViMeSi(OAc)₂及びトルエンを減圧下(2~3トール、100、N₂パブリック)でストリッピングして、M^{Vi}(OAc)₂末端PDMSを中間体として得た。

40

【0058】

次いで、中間体を含むフラスコにトルエン(50g)、水(50g)、NaHCO₃(6.44g)、及びトリエチルアミン(0.7g)を添加し、室温で一晩攪拌を続けた(反応の進行をIRによってモニタリングした(C=O/Si-Meの減少)。水層を混合物から除去した後、有機層を繰り返し水で洗浄した(50mL×3)。トルエン及びトリエチルアミンを減圧下(2~3トール、50、N₂パブリック)下でストリッピング

50

して、粗生成物を得、これをゼータプラス濾過（40 Q S H）によって精製して、M^Vi(OH)末端PDMSを透明な油として得た（101.5 g、Dp122、²⁹Si NMRによる）。

【0059】

M^Vi(OH)末端PDMS（Dp122）を用いた樹脂 - 直鎖状物（R/L = 45 / 55）の調製

（1日目）

200 mL 四口フラスコに、温度計と、還流冷却器に取り付けたDean - Starkトラップと、テフロン攪拌パドルを備えた機械的攪拌機とを備え付けた。M^Vi(OH)末端PDMS（41.25 g）及びトルエン（22.5 g）をN₂雰囲気下でフラスコに充填し、還流下で0.5時間にわたって攪拌して脱水した。溶液を室温まで冷却した後、ETS900（2.167 g）を添加し、室温で0.5時間攪拌を続けて、ETS900でキャッピングされた直鎖状物を含む溶液を得た。

10

【0060】

500 mL 四口フラスコ（その底部にドレンを有するフラスコが好ましい）に、温度計と、還流冷却器に取り付けたDean - Starkトラップと、テフロン攪拌パドルを備えた機械的攪拌機とを備え付けた。トルエン（90 g）及び217フレーク（33.75 g）をN₂雰囲気下でフラスコに充填し、還流下で1時間にわたって攪拌して脱水した。溶液を100 未満まで冷却した後、上記のETS900でキャッピングされた直鎖状物の溶液をフラスコに添加し、還流を2時間にわたって継続した（樹脂 - 直鎖状物カップリング）。

20

【0061】

（2日目）

得られた溶液を100 まで加熱し、ETS900（3.37 g、CF = 6）を添加した。次いで、溶液を還流下で2.5時間にわたって加熱して、樹脂 - 樹脂カップリングを行った（最終粘度は28.29 cStであった）。溶液を85 未満まで冷却した後、Dean - Starkトラップを取り外し、還流冷却器をフラスコに直接取り付けた。フラスコに35 gの水を添加し、還流を1時間にわたって継続した。溶液を85 未満まで冷却した後、水層をシリンジ（又は利用可能な場合はフラスコの底部のドレン）によって除去した。同様の洗浄プロセスを、60 ~ 80 で、水3回、ブライン2回、次いで水2回の7回繰り返した。Dean - Starkトラップを再度フラスコに取り付け、溶液を加熱して残留水及びトルエンを除去して、溶液のNVCを約60%まで濃縮した。溶液をゼータプラスフィルター（150 GN）に通して濾過し、88.5 gの最終生成物（NVC : 64.43%）を得た。（溶液が濾過前に透明であった場合、T_gの沈殿を加速させるために、一旦80 まで加熱する）。

30

【0062】

比較例5 : T^Ph - D^Vi - T^Ph : 樹脂 - 直鎖状物カップリング後にD - ビニルを使用した樹脂直鎖状物

OH末端PDMS（Dp100）を用いた樹脂 - 直鎖状物（R/L = 45 / 55）の調製

40

（1日目）

200 mL 四口フラスコに、温度計と、還流冷却器に取り付けたDean - Starkトラップとを備え付けた。OH末端PDMS（82.5 g）及びトルエン（45.0 g）をN₂雰囲気下でフラスコに充填し、還流下で攪拌棒によって0.5時間にわたって攪拌して脱水した。溶液を室温まで冷却した後、ETS900（5.300 g）を添加し、室温で0.5時間攪拌を続けて、ETS900でキャッピングされた直鎖状物を含む溶液を得た。

【0063】

1000 mL 四口フラスコ（その底部にドレンを有するフラスコが好ましい）に、温度計と、還流冷却器に取り付けたDean - Starkトラップと、テフロン攪拌パドル

50

を備えた機械的攪拌機とを備え付けた。トルエン（180.0 g）及び217フレーク（67.5 g）をN₂雰囲気下でフラスコに充填し、還流下で0.5時間にわたって攪拌して脱水した。溶液を100 未満まで冷却した後、上記のETS900でキャッピングされた直鎖状物の溶液をフラスコに添加し、還流を2時間にわたって継続した（樹脂-直鎖状物カップリング）。

【0064】

（2日目～）

得られた溶液を100 まで加熱し、ETS900（5.5057 g）を添加した。次いで、溶液を還流下で1時間にわたって加熱して、樹脂-樹脂カップリングを行った（最終粘度は20.6 cStであった）。溶液を100 未満まで冷却した後、ビニルメチルジアセトキシシランを溶液に添加し、還流を2時間にわたって継続した。溶液を85 未満まで冷却した後、Dean-Starkトラップを取り外し、還流冷却器をフラスコに直接取り付け付けた。フラスコに40 gの水を添加し、還流を1時間にわたって継続した。溶液を85 未満まで冷却した後、水層をシリンジ（又は利用可能な場合はフラスコの底部のドレン）によって除去した。同様の洗浄プロセスを、60～80 で、水3回、ブライン2回、次いで水2回の7回繰り返した。Dean-Starkトラップを再度フラスコに取り付け、溶液を加熱して残留水及びトルエンを除去して、溶液のNVCを約70%まで濃縮した。溶液をゼータプラスフィルター（150GN）に通して濾過し、163.9 gの最終生成物（NVC：70.4%）を得た。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 古川 晴彦
日本国 1 0 0 - 0 0 0 4 東京都千代田区大手町 1 - 5 - 1 大手町ファーストスクエアビルディング
- (72)発明者 須藤 通孝
日本国 1 0 0 - 0 0 0 4 東京都千代田区大手町 1 - 5 - 1 大手町ファーストスクエアビルディング
- (72)発明者 西嶋 一裕
日本国 1 0 0 - 0 0 0 4 東京都千代田区大手町 1 - 5 - 1 大手町ファーストスクエアビルディング
- (72)発明者 杉江 敦司
日本国 1 0 0 - 0 0 0 4 東京都千代田区大手町 1 - 5 - 1 大手町ファーストスクエアビルディング
- 審査官 久保田 葵
- (56)参考文献 特開昭 5 0 - 0 3 6 2 5 6 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 1 6 4 6 4 (J P , A)
特開昭 4 8 - 0 2 4 2 9 8 (J P , A)
特表 2 0 1 6 - 5 3 6 4 4 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 7 7 / 2 0
C 0 8 G 7 7 / 4 4