

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6577953号
(P6577953)

(45) 発行日 令和1年9月18日 (2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日 (2019.8.30)

(51) Int.Cl.

C08G 77/08 (2006.01)

F I

C08G 77/08

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-552019 (P2016-552019)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成27年9月28日 (2015.9.28)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/077337		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02016/052413	(74) 代理人	110000914
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)		特許業務法人 安富国際特許事務所
審査請求日	平成30年7月23日 (2018.7.23)	(72) 発明者	深海 洋樹
(31) 優先権主張番号	特願2014-199851 (P2014-199851)		日本国兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8
(32) 優先日	平成26年9月30日 (2014.9.30)		株式会社カネカ内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	鍵谷 信二
			日本国兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8
			株式会社カネカ内
		審査官	小森 勇

最終頁に続く

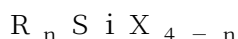
(54) 【発明の名称】 シロキサン樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一族元素イオン、第二族元素イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及び、グアニジウムイオンよりなる群から選ばれるカチオンと、フッ化物イオンを除く第十七族元素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、及び、過塩素酸イオンよりなる群から選ばれるアニオンとの組合せからなる塩である中性塩 (A) を触媒として、下記一般式 (I) で表される加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (B) を加水分解・縮合させることを特徴とする、シロキサン樹脂の製造方法。

一般式 (I) :



(式中、RはSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表す。nは0~3の整数を表し、nが2以上のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)

【請求項2】

カチオンが第一族元素イオン、又は、第二族元素イオンであり、アニオンが塩化物イオン、臭化物イオン、又は、ヨウ化物イオンである、請求項1に記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【請求項3】

シラン化合物 (B) が、一般式 (I) 中のRが環状エーテル基を有する有機基であるシラン化合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【請求項 4】

更に、環状エーテル化合物（C）を添加することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【請求項 5】

更に、希釈溶剤（D）として、アルコール、又はエーテルを添加することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【請求項 6】

希釈溶剤（D）が水溶性アルコール、又は、水溶性エーテルであることを特徴とする、請求項 5 に記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【請求項 7】

シラン化合物（B）の加水分解性シリル基 1 モルに対して、水を 0.4 ～ 10 モルと中性塩（A）を 0.000001 ～ 0.1 モル用いて、
シラン化合物（B）の反応系中での濃度を 90 質量％以下とし、反応混合物の液温を 40 ～ 200℃ に加熱して反応させる工程を含み、
得られる樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量が 500 ～ 30000 であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【請求項 8】

仕込み時の SiX のモル量 A と、反応後、縮合に寄与せず残存する SiX のモル量 B が、
 $(B/A) \leq 0.2$ の条件を満たすことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸触媒、塩基触媒のいずれも用いずに、加水分解性シリル基を有するシラン化合物の縮合物を得る製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、加水分解性シリル基を有するシラン化合物を原料とするゾルーゲル法により、加水分解および縮合反応を利用して縮合物を合成する検討がなされている。
これら縮合物は、プラスチック材料やセラミック材料のハードコート剤、液晶表示素子の保護膜、半導体の電気絶縁材料、塗料の硬化剤などに利用されている。

【0003】

金属アルコキシド前駆体のうちケイ素を含む化合物は、例外的に加水分解・縮合が起こり難い為、加水分解性シリル基を有するシラン化合物の縮合反応は、時間短縮の為に酸や塩基を触媒として促進させる。

例えば、特許文献 1 では、テトラエトキシシランのような 4 官能アルコキシシランを原料に用い、酸触媒下でのアルコキシシラン縮合物の製造方法が記載されている。また、特許文献 2 では、ビニルトリメトキシシランのような 3 官能有機アルコキシシランを塩基性触媒下で加水分解・縮合する製造方法が記載されている。

【0004】

上述のように、一般的なゾルーゲル法では、酸触媒または塩基触媒を用いることによって加水分解・縮合を促進しているが、酸・塩基物質は腐食性物質のことが多い為、反応器材や保管器材の腐食に対する技術的配慮が不可欠であり、合成後には酸・塩基物質の除去あるいは中和が必要となることが実用上多々ある。しかし、酸・塩基の完全な除去は容易ではなく、中和するにしても工程が煩雑になることや不純物が増えることが問題となる（特許文献 3 参照）。

更に、エポキシ基のような高活性の有機官能基含有シラン化合物を加水分解・縮合させる場合に、酸触媒または塩基触媒を用いると、有機官能基が破壊されて失活してしまうという問題点がある。

【0005】

上記課題を解決すべく、特許文献4では、中性の化合物としてフッ化物塩を触媒とする手法が報告されている。しかし、該特許でいう「中性」とは、フッ化物塩自体の水溶液がpHとして中性を示すことではなく、水に溶解した場合にフッ化物イオンの対イオンが水素イオン以外のイオンであるというだけであり、実際フッ化物塩水溶液の多くは弱酸性を示す。また、フッ化物塩の多くは、酸性水溶液中では毒性の高いフッ酸を生じることが知られており、安全面・基材腐食・有機官能基の失活対策いずれの面においても問題を解決できているとは言い難い。更に言えば、反応中に生じるシラノールがフッ酸の発生を促進させる懸念もある。

【0006】

10

他方、無触媒下のような反応性が低い状態では、縮合の進行が遅く、加水分解・縮合に時間を多く要し、エポキシ基のような耐加水分解性の低い有機官能基を含有するシラン化合物の縮合体を、有機官能基を失活させずに得ることは困難である。また、反応中はシラノールの存在により、系中が酸性となり、有機官能基の加水分解が促進される場合もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-265605号公報

【特許文献2】特開2008-37101号公報

【特許文献3】国際公開第2007/18069号

20

【特許文献4】特開平7-292108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、酸触媒や塩基触媒を用いずに加水分解性シリル基を有するシラン化合物の縮合反応を促進させ、各種有機官能基を有するシラン化合物の縮合体を速やかに得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記した従来の欠点を解決すべく検討した結果、以下に示す解決法を見出した。

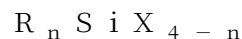
30

【0010】

以下に、本発明を示す。

[1] 中性塩(A)を触媒として、下記一般式(I)で表される加水分解性シリル基を有するシラン化合物(B)を加水分解・縮合させることを特徴とする、シロキサン樹脂の製造方法。

一般式(I)：



(式中、RはSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表す。nは0～3の整数を表し、nが2以上のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)

40

【0011】

[2] 中性塩(A)が、第一族元素イオン、第二族元素イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及び、グアニジウムイオンよりなる群から選ばれるカチオンと、フッ化物イオンを除く第十七族元素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、及び、過塩素酸イオンよりなる群から選ばれるアニオンとの組合せからなる塩であることを特徴とする、[1]に記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【0012】

[3] カチオンが第一族元素イオン、又は、第二族元素イオンであり、アニオンが塩化イオン、臭化物イオン、又は、ヨウ化物イオンである、[2]に記載のシロキサン樹脂の

50

製造方法。

【0013】

〔4〕シラン化合物（B）が、一般式（I）中のRが環状エーテル基を有する有機基であるシラン化合物であることを特徴とする、

〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【0014】

〔5〕更に、環状エーテル化合物（C）を添加することを特徴とする、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【0015】

〔6〕更に、希釈溶剤（D）として、アルコール、又は、エーテルを添加することを特徴とする、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

10

【0016】

〔7〕希釈溶剤（D）が水溶性アルコール、又は、水溶性エーテルであることを特徴とする、〔6〕に記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【0017】

〔8〕シラン化合物（B）の加水分解性シリル基1モルに対して、水を0.4～10モルと中性塩（A）を0.000001～0.1モル用いて、

シラン化合物（B）の反応系中での濃度を90質量％以下とし、反応混合物の液温を40～200℃に加熱して反応させる工程を含み、

得られる樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量が500～30000であることを特徴とする、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

20

【0018】

〔9〕仕込み時のSiXのモル量Aと、反応後、縮合に寄与せずに残存するSiXのモル量Bが、 $(B/A) \leq 0.2$ の条件を満たすことを特徴とする、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のシロキサン樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明の製造方法によれば、酸や塩基触媒を用いずに加水分解性シリル基を有するシラン化合物の縮合反応を促進させ、各種有機置換基を有するシラン化合物の縮合体を速やかに得ることができる。

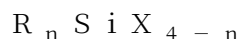
30

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、中性塩（A）を触媒として、下記一般式（I）で表される加水分解性シリル基を有するシラン化合物（B）を加水分解・縮合させることを特徴とする、シロキサン樹脂の製造方法に関する。

一般式（I）：



（式中、RはSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは水酸基または加水分解性基を表す。nは0～3の整数を表し、nが2以上のとき、Rは同一であっても異なってもよく、 $(4-n)$ が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。）

40

【0021】

（A）中性塩

本発明の製造方法において、中性塩を触媒とすることにより、加水分解・縮合反応の前後および貯蔵中に、有機置換基を失活させることなく、シロキサン樹脂を得ることができる。

また、中性塩触媒自身が製造容器や保管容器を侵すことがない為、製造・保管設備の材質に制約を受けることなく、使用することができる。

これは、一般に、酸触媒や塩基触媒では、触媒自身が、種々の物質と求電子的・求核的に反応することや、反応溶液中の水素イオンや水酸化物イオンの濃度を変化させることにより、それらのイオンが反応に寄与するのに対して、中性塩では、上記のような反応活性が

50

極端に低いことに起因する。

【0022】

また、加水分解・縮合反応において酸触媒や塩基触媒を用いる場合には、上記理由により、酸・塩基の除去工程や中和工程を経る必要がある。これらの工程は、煩雑だったり、収率が低くなったりする為、好ましくない。これに対しても、中性塩触媒を用いることは、これらの工程を必要としない為、好ましい。

【0023】

本発明で用いられる（A）中性塩とは、強酸と強塩基からなる正塩のことであり、第一族元素イオン、第二族元素イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及び、グアニジウム（グアニジニウム）イオンよりなる群から選ばれるカチオンと、フッ化物イオンを除く
10 第十七族元素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、及び、過塩素酸イオンよりなる群から選ばれるアニオンとの組合せからなる塩が好ましい。

【0024】

（A）中性塩としては、例えば、

塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、塩化フランシウム、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化ラジウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラペンチルアンモニウム、塩化テトラヘキシルアンモニウム、塩化グアニジウム；

臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ルビジウム、臭化セシウム、臭化フ
20 ランシウム、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウム、臭化ラジウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラペンチルアンモニウム、臭化テトラヘキシルアンモニウム、臭化グアニジウム；

ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化フランシウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化ラジウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラペンチルアンモニウム、ヨウ化テトラヘキシルアンモニウム、ヨウ化グアニジウム；
30

硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ルビジウム、硫酸セシウム、硫酸フランシウム、硫酸ベリリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸ラジウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラペンチルアンモニウム、硫酸テトラヘキシルアンモニウム、硫酸グアニジウム；

硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸セシウム、硝酸フランシウム、硝酸ベリリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸ラジウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラプロピルアンモニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラペンチルアンモニウム、硝酸テトラヘキシルアンモニウム、硝酸グアニジウム；
40

過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ルビジウム、過塩素酸セシウム、過塩素酸フランシウム、過塩素酸ベリリウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸ストロンチウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸ラジウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラペンチルアンモニウム、過塩素酸テトラヘキシルアンモニウム、過塩素酸グアニジウム、等が挙げられる。

これら中性塩は、単独でも使用することができるし、2種以上を組合せ使用することもできる。

【0025】

10

20

30

40

50

これら中性塩の中でも、触媒として用いるという観点から、アニオンとしては、求核性が高いことから第十七族元素イオンがより好ましく、塩化物イオン、臭化物イオン、及び、ヨウ化物イオンがさらに好ましい。

カチオンとしては、求核作用を阻害しないように、嵩高くないことが求められることから、第一族元素イオン、又は、第二族元素イオンがより好ましい。

中でも、第一族元素イオン及び第二族元素イオンよりなる群から選ばれるカチオンと、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンよりなる群から選ばれるアニオンとの組み合わせからなる塩が好ましい。

更に、入手性、取扱い時の安全性を考慮すると、中性塩としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ルビジウム、臭化セシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、及び、ヨウ化ストロンチウムが特に好ましい。

【0026】

本発明における中性塩（A）の使用量は、シラン化合物（B）の加水分解性シリル基1モルに対して、0.000001モル以上が好ましく、0.000005モル以上がより好ましい。また、0.1モル以下が好ましく、0.05モル以下がより好ましく、0.01モル以下が最も好ましい。

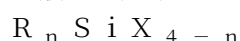
中性塩（A）の使用量が0.000001モル未満であると、シラン化合物（B）の加水分解・縮合反応が進みにくくなるおそれがあり、また、0.1モルを超えると、縮合物の透明性や精製工程に影響を及ぼすおそれがある。

【0027】

（B）加水分解性シリル基を有するシラン化合物

本発明で用いられる加水分解性シリル基を有するシラン化合物（B）は、下記一般式（I）で表される。

一般式（I）：



式（I）で表される有機ケイ素化合物中、RおよびXは、各々次のとおりである。

Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表す。nは0～3の整数を表し、nが2以上のとき、Rは互いに同一であっても、異なっても良い。nは0～2であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

Xは水酸基または加水分解性基を表す。式（I）の（4-n）が2以上のとき、Xは互いに同一であっても異なってもよい。

【0028】

Rとしては、アルキル基またはアルケニル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

【0029】

アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、等が挙げられる。また、アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、1-メチルエテニル基、2-メチルエテニル基、2-プロペニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、イソブテニル基、3-ペンテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノニル基、デセニル基、ビスシクロヘキセニル基、ペンタデセニル基、エイコセニル基、トリコセニル基等が挙げられる。

アルキル基またはアルケニル基の炭素数は1～10であることが好ましい。

【0030】

一般式（I）中のRが有してもよい置換基としては、例えば、メルカプト基、イソシアナート基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基、（メタ）アクリロイル基、

オキセタニル基、等が挙げられる。これらの中でも、その酸素原子が求核基として作用し、中性塩の触媒能を助ける働きを担うため、環状エーテル基を有しているものが好ましく、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタニル基がより好ましい。これに対して、置換基としてアミノ基や酸無水物基を含んでも、加水分解・縮合反応上に問題はないが、本発明においては酸触媒、塩基触媒のいずれも用いないことを特徴としており、それらの置換基自体が酸・塩基触媒として機能する為、適切ではない。

【0031】

本発明の製造方法においては、出発原料として2種以上のシラン化合物(B)を用いる場合、一般式(I)中のRが環状エーテル基を有する有機基であるシラン化合物を1種以上用いることが好ましい。シラン化合物(B)の総量を100モル%として、一般式(I)中のRが環状エーテル基を有する有機基であるシラン化合物の割合が、0.1~100モル%であることが好ましく、0.1~99.9モル%であることがより好ましく、1.0~99モル%であることがさらに好ましい。

10

【0032】

Rに実質的に環状エーテル基が含まれてさえいればよく、出発原料として用いる全シラン化合物(B)中にRが環状エーテル基を有するシラン化合物が0.1モル%以上含有されていれば、十分に加水分解性シリル基の加水分解・縮合反応は促進される。

【0033】

Rが環状エーテル基を有する有機基であるシラン化合物を用いなくても、本明細書に記載の中性塩を用いることにより、加水分解性シリル基の反応を促進させることは可能であるが、反応時間を短縮させることができる為、Rが環状エーテル基を有する有機基であるシラン化合物は有用である。

20

一方、得られる縮合物において、環状エーテル基以外の有機置換基の特徴を特に発現させたい場合には、環状エーテル基の含有量は少ないほど好ましいことが多い。

【0034】

本発明における加水分解性シリル基とは、一般式(I)におけるSiXを意味する。例えば一般式RSiX₃で表される化合物は、1モルあたり加水分解性シリル基を3モル有する。

また、本発明における加水分解性基とは、例えば、無触媒、過剰の水の共存下、25℃~100℃で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を意味する。

30

【0035】

加水分解性基の具体例としては、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン、イソシアネート基、等を挙げることができる。加水分解反応の為には、該シリル基と水の分子がある程度近づく必要があるため、これらのうちでも、立体的・親水性的な観点から、炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のアシルオキシ基が好ましい。

【0036】

炭素数1~4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、等が挙げられ、炭素数1~4のアシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、等が挙げられる。

40

【0037】

本発明で用いられる加水分解性シリル基を有するシラン化合物(B)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、テトライソプロポキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリイソプロポ

50

キシシラン、ヘキシルトリプトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエト
 キシシラン、デシルトリイソプロポキシシラン、デシルトリプトキシシラン、ペンタフル
 オロフェニルトリメトキシシラン、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、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキ
 シシラン、トリフルオロエチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシ
 シラン、トリフルオロブチルトリメトキシシラン、ジブチルジアセトキシシラン、ジブチ
 ルジメトキシシラン、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、ジブ
 チルジメトキシシラン、トリブチルククロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルト
 リエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピ
 ルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(
 メタ)アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロ
 ピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラ
 ン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジイソプロポキシシラン、3-(メタ)ア
 クリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルエチル
 ジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルエチルジイソプロポキシシラン、
 3-(メタ)アクリロキシプロピルブチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシ
 プロピルブチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルブチルジイソプロ
 ポキシシラン、 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 -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリ
 シドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシ
 シラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシ
 プロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -
 グリシドキシプロピルエチルジイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルブチ
 ルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルブチルジエトキシシラン、 γ -グリシド
 キシプロピルブチルジイソプロポキシシラン、3-(3-ブチル-3-オキセタンメトキシ)
 プロピルトリメトキシシラン、3-(3-ブチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルメチルジ
 メトキシシラン、3-(3-ブチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルメチルジエトキシ
 シラン、3-(3-ブチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルエチルジメトキシシラ
 ン、3-(3-ブチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルエチルジエトキシシラン、2-
 (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)
 エチルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシ
 ラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)
 プロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシ
 ラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エ
 ポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジエトキシシラン、 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、 γ -メルカプトプロピル
 トリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メル
 カプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジイソプロポキ
 シシラン、 γ -メルカプトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルエ
 チルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルエチルジイソプロポキシシラン、 γ -メル
 カプトプロピルブチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルブチルジエトキシシ
 ラン、 γ -メルカプトプロピルブチルジイソプロポキシシラン、 γ -イソシアナートプロ
 ピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシ
 アナートプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメト
 キシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナート
 プロピルメチルジイソプロポキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルエチルジメトキシ
 シラン、 γ -イソシアナートプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロ
 ピルエチルジイソプロポキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルブチルジメトキシシラ

10

20

30

40

50

ン、 γ -イソシアナートプロピルブチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルブチルジイソプロポキシシラン、ブチルトリ(メタ)アクリロキシシラン、ブチル[2-(メタ)アクリロキシエトキシ]シラン、ブチルトリグリシジロキシシラン、ブチルトリス(3-ブチルー3-オキセタンメトキシ)シラン、3-[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、3-[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]プロピルトリエトキシシラン、等が挙げられる。

これらシラン化合物(B)は、単独で 사용할 ことができるし、2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0038】

本発明で用いられる加水分解性シリル基を有するシラン化合物(B)としては、SiXが 10
残存していれば、上記シラン化合物(B)の縮合物であってもよい。

【0039】

(C) 環状エーテル

本発明において、更に、環状エーテル化合物(C)を添加してもよい。特に、出発原料としてのシラン化合物(B)がR中の置換基として環状エーテル基を有さない場合、環状エーテル(C)をさらに添加することが、その酸素原子が求核基として作用して中性塩の触媒能を助ける働きを担う為、好ましい。

【0040】

ところで、直鎖状エーテル化合物も、その酸素原子が求核基として作用することができるが、環状エーテル(C)は、酸素原子両側のアルキル基が束縛されており、立体反発が少 20
なく、且つ酸素原子がむき出した構造となっている為、直鎖状エーテル化合物よりも高極性となり、助触媒作用が高まり、より好適である。

【0041】

本発明で用いられる環状エーテル化合物(C)は、環状の炭化水素の炭素のうち、1つ以上が酸素で置換された構造を有するエーテルのことであり、例えば、エポキシ、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどを有する化合物が挙げられる。

【0042】

本発明で用いられる環状エーテル化合物(C)の沸点としては、40℃以上200℃以下が好ましく、50℃以上200℃以下がより好ましく、60℃以上150℃以下がさらに 30
好ましく、60℃以上130℃以下が特に好ましい。

環状エーテル化合物(C)の沸点が40℃未満では、低温で還流状態となり、反応の妨げとなる傾向が有り、200℃を超えると、反応後に取り除くことが困難となる傾向がある。

【0043】

本発明で用いられる環状エーテル化合物(C)の具体的例としては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、テトラヒドロピラン、3-エチルー3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチルー3-{ [(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン、ジオキサン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、リモネンジオキサイド、リモネン 40
モノオキサイド、アルファピレンオキサイド、エチルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ペンチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、ブチレンオキシド、1,3-ジオキソランなどが挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0044】

本発明における環状エーテル化合物(C)の添加量としては、シラン化合物(B)100重量部に対して、0重量部以上100重量部以下が好ましく、0重量部以上90重量部以下がより好ましく、0重量部以上80重量部以下がさらに好ましく、0重量部以上70重量部以下が特に好ましく、0重量部以上50重量部以下が最も好ましい。

環状エーテル化合物(C)は、反応を促進させる一方で、希釈溶剤としても作用する為、 50

100重量部を超えるとシラン化合物（B）濃度を低下させるおそれがある。

【0045】

（D）希釈溶剤

本発明の製造方法では、さらに希釈溶剤を使用することが好ましい。

希釈溶剤（D）としては、アルコールまたはエーテル（環状エーテル化合物（C）を除く）が好ましく、水溶性であることがより好ましい。本発明において用いるシラン化合物（B）は、中性塩（A）や加水分解に用いる水との相溶性が低いものが多い為、反応を円滑に進める上で、相溶性を改善することが好ましい為である。

これに対して、ケトンやエステル系の溶剤は、カルボニル基を有し、反応を阻害しやすい為、適切ではない。

10

【0046】

希釈溶剤（D）の沸点としては、40℃以上200℃以下が好ましく、50℃以上200℃以下がより好ましく、60℃以上150℃以下がさらに好ましく、60℃以上130℃以下が特に好ましい。

希釈溶剤（D）の沸点が40℃未満では、低温で還流状態となって、反応の妨げとなる傾向があり、200℃を超えると、反応後に取り除くことが困難となり、分液抽出等の煩雑な工程の組み込みが必要となる場合がある。

【0047】

希釈溶剤（D）の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、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ジメチルエーテル、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ジメチルエーテルなどが挙げられる。

20

なお、環状エーテル化合物（C）として挙げた化合物も希釈溶剤として作用する。

これら希釈溶剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0048】

希釈溶剤の使用量は、シラン化合物（B）の反応系中での濃度が90質量%以下となるよう調節することが好ましく、30質量%以上80質量%以下がより好ましく、40質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。

シラン化合物（B）の濃度は、水、希釈溶剤（D）及び環状エーテル化合物（C）の量により調節することができる。希釈溶剤（D）や環状エーテル化合物（C）の使用量が多すぎると、反応系中におけるシラン化合物（B）の濃度が低下し、反応速度が低下することが懸念される。一方で、水とシラン化合物（B）との相溶性を向上させたり、反応の進行に伴う系中の粘度上昇を抑え反応速度の低下を抑制する効果も期待できる為、適切な量を選択することが重要である。

30

【0049】

シロキサン樹脂の製造方法

本願発明の製造方法としては、シラン化合物（B）の加水分解性シリル基1モルに対して、水を0.4～10モルと中性塩（A）を0.000001～0.1モル用いて、シラン化合物（B）の反応系中での濃度を90質量%以下とし、反応混合物の液温を40～200℃に加熱して反応させる工程を含み、得られる樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量が500～30000であることが好ましい。

40

【0050】

本発明における、中性塩（A）を用いる、加水分解性シリル基を有するシラン化合物（B）の加水分解・縮合反応は、例えば、以下のように行われる。

加水分解に用いる水に中性塩（A）を攪拌・溶解させ、攪拌しながら、シラン化合物（B）と、必要に応じて環状エーテル化合物（C）及び希釈溶剤（D）を順次ゆっくりと加えていき、全て加えてから加熱し反応させる。

【0051】

本発明の製造方法における水の使用量は、シラン化合物（B）の加水分解性シリル基1モ

50

ルに対して0.4～10モルが好ましく、0.45～3モルがより好ましく、0.45～1モルがさらに好ましい。

水の使用量が0.4モル未満では、加水分解性基の一部が加水分解せずに残存して、上記条件(1)を満たさない場合がある。水の使用量が10モルを超えると、加水分解・縮合反応の速度が大きすぎて、高分子量の縮合物が生成され、透明性を低下させる場合がある。

【0052】

本発明の製造方法においては、製造上の安全性を考慮し、希釈溶剤および、加水分解により発生するアルコール等を還流しながら行うことが好ましい。

【0053】

本発明の製造方法における反応温度は、40～200℃の範囲が好ましく、50～150℃の範囲がより好ましく、60～130℃の範囲がさらに好ましい。

反応温度が40℃よりも低いと、中性塩の触媒活性が低下し、反応時間が大幅に増加する傾向があり、反応温度が200℃よりも高い場合には、有機置換基が副反応を起こして失活してしまう懸念がある。

【0054】

本発明の製造方法により得られる縮合物であるシロキサン樹脂としては、シラン化合物が加水分解・縮合してシロキサン結合を形成した2～100量体が好ましい。

【0055】

本発明の製造方法により得られる縮合物であるシロキサン樹脂の重量平均分子量は、500以上30000以下が好ましく、1000以上18000以下がより好ましく、1000以上15000以下がさらに好ましい。

シロキサン樹脂の重量平均分子量が500未満では、揮発性があり、脱揮工程や、その他使用時に揮発することが懸念される。また、シロキサン樹脂の重量平均分子量が30000を超えると、高粘度となり取扱い性が悪くなり、溶剤や他の樹脂との相溶性が低くなり、白濁する場合がある。

【0056】

なお、重量平均分子量は、GPCで測定しポリスチレン換算した重量平均分子量とする。シロキサン樹脂の重量平均分子量は、反応に用いる水の量と触媒を適切に選択することにより、コントロールすることができる。例えば、最初に仕込む水の量を増やすことにより、重量平均分子量を高くすることができる。

【0057】

本発明の製造方法により得られる縮合物であるシロキサン樹脂中に残存する加水分解性基の個数は、1分子中に2個以下であることが好ましく、1個以下であることがより好ましく、0.5個以下であることがさらに好ましく、0.1個以下であることが特に好ましく、実質的に残存していないことが最も好ましい。

【0058】

本発明の製造方法は、仕込み時の(B)成分のSiXのモル量(A)と、縮合反応に寄与せず、反応後も残存するSiXのモル量(B)との比であるB/Aが、0.2以下であることが好ましく、0.1以下であることがより好ましく、0.05以下であることがさらに好ましく、実質的に0であることが最も好ましい。

B/Aが0.2を超えると、シロキサン樹脂中に残存するSiXが空気中の湿分等によって経時で反応が進行して、貯蔵中に粘度等の物性が変化してしまう場合がある。

なお、反応後も残存するSiXとは、縮合物に含まれるSiX及び未反応のシラン化合物(B)が有するSiXを意味する。B/Aの比は、¹H-NMR及び²⁹Si-NMRで測定することによって求めることができる。

【0059】

B/A比は、反応に用いる水の量、触媒の種類・量を適切に選択することにより、0.2以下にすることができる。例えば、水の量が多いほど加水分解が促進され、B/A比は低い値となる。

10

20

30

40

50

【0060】

シラン化合物（B）が高活性の有機官能基を有する場合、本発明の製造方法により得られる縮合物（シロキサン樹脂）における該有機官能基の残存率（シロキサン樹脂中の該有機官能基の含有量／使用したシラン化合物（B）中の該有機官能基の含有量）は、該縮合物を用いた硬化性組成物の反応性を高くするという観点から、20%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましい。

なお、本明細書において、高活性の有機官能基とは、塩酸や硫酸と同等かそれ以上の酸強度を有する酸性物質や、アルキルアミンと同等かそれ以上の塩基強度を有する塩基性化合物と混合した際に、0～100℃程度の温度雰囲気下、24時間以内に反応する官能基を意味する。高活性の有機官能基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、（メタ）

10

アクリロイル基、アルケニル基、メルカプト基等が挙げられる。

なお、有機官能基の残存率は、¹H-NMR測定によって求めることができる。

【実施例】

【0061】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0062】

実施例・比較例で用いた物質は、以下のとおりである。

○加水分解性シリル基を有するシラン化合物（B）

A-186：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、分子量246

20

A-187：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、分子量236

A-174：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、分子量290

A-171：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、ビニルトリメトキシシラン、分子量148

KBM-3063：信越化学工業株式会社製、ヘキシルトリメトキシシラン、分子量206

○中性塩（A）

30

塩化ナトリウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量58）

塩化リチウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量42）

塩化セシウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量168）

塩化カリウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量75）

臭化カリウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量119）

ヨウ化カリウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量166）

塩化マグネシウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量95）

塩化テトラブチルアンモニウム（東京化成工業株式会社製、特級、分子量278）

塩化グアニジウム（純正化学株式会社製、特級、分子量95）

硫酸マグネシウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量120）

40

硫酸ナトリウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量142）

○環状エーテル（C）

エポキシシクロヘキササン（東京化成工業株式会社製、特級、分子量252）

○希釈溶剤（D）

1-メトキシ-2-プロパノール（株式会社ダイセル製、分子量90）

メタノール（三菱ガス化学株式会社製、分子量32）

○その他

フッ化セシウム（和光純薬工業株式会社製、特級、分子量152）

塩酸（和光純薬工業株式会社製、0.01モル/L）

水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業株式会社製、0.01モル/L）

50

【0063】

実施例・比較例での評価は、以下のとおりである。

【0064】

（ケイ素に直接結合したXの定量）

以下の方法により、反応前のシラン化合物（B）中のケイ素に直接結合したOR基（アルコキシ基及び水酸基）と、反応後も残存するケイ素に直接結合したOR基を測定して、B/A比を算出した。

日本電子社製JNM-LA400を用いて、重アセトンを経過した溶媒として¹H-NMR及び²⁹Si-NMR測定を行うことにより算出した。

【0065】

（重量平均分子量の測定）

送液システムとして東ソー社製HLC-8220GPCを用い、カラムとして東ソー社製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒としてTHFを用い、ポリスチレン換算で算出した。

【0066】

（各種溶剤への溶解性評価）

得られた縮合物1gを120℃の乾燥機内で1時間乾燥させた後、各種溶剤10gを加えて目視にて溶解するかどうかを評価した。

ただし、縮合が進まずに分子量が1000以下のものに関しては、揮発性が高い為、乾燥条件を80℃で30分に変更した。

【0067】

（有機官能基の残存性評価）

得られた縮合物に対して、日本電子社製JNM-LA400を用いて、重アセトンを経過した溶媒として¹H-NMR測定を行った。

A-186及びA-187におけるエポキシ基、A-174におけるメタクリロイル基、A-171におけるビニル基、及び、KBM-3063におけるヘキシル基の残存率を評価した。

【0068】

（実施例1）

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた4口フラスコ等の反応器に、シラン化合物としてA-186〔2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン〕100重量部に対して、触媒として塩化ナトリウム0.71重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.01モル）、水11.0重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）および希釈溶剤として1-メトキシ-2-プロパノール11.0重量部を仕込み、反応温度130℃にて3時間攪拌させながら反応させ、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0069】

（実施例2）

触媒である塩化ナトリウムの投入量を0.36重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.005モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0070】

（実施例3）

触媒である塩化ナトリウムの投入量を0.07重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

10

20

30

40

50

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0071】

（実施例4）

触媒である塩化ナトリウムの投入量を0.007重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0072】

（実施例5）

触媒の種類および投入量を塩化リチウム0.05重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0073】

（実施例6）

触媒の種類および投入量を塩化セシウム0.21重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0074】

（実施例7）

触媒の種類および投入量を塩化カリウム0.09重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0075】

（実施例8）

触媒の種類および投入量を臭化カリウム0.14重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0076】

（実施例9）

触媒の種類および投入量をヨウ化カリウム0.20重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表1に示す。

【0077】

（実施例10）

触媒の種類および投入量を塩化マグネシウム0.12重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各

10

20

30

40

50

種溶剤への溶解性評価の結果は、表 1 に示す。

【0078】

(実施例 11)

触媒の種類および投入量を硫酸マグネシウム 0.15 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.001 モル）に、水の投入量を 17.5 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.8 モル）、および希釈溶剤の投入量を 17.5 重量部に変更し、反応時間を 12 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 1 に示す。

10

【0079】

(実施例 12)

触媒の種類および投入量を硫酸ナトリウム 0.17 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.001 モル）に、水の投入量を 17.5 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.8 モル）、および希釈溶剤の投入量を 17.5 重量部に変更し、反応時間を 12 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 1 に示す。

20

【0080】

(実施例 13)

触媒の種類および投入量を塩化テトラブチルアンモニウム 0.36 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.001 モル）に、水の投入量を 11.0 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.5 モル）、および希釈溶剤の投入量を 11.0 重量部に変更し、反応時間を 6 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 1 に示す。

【0081】

(実施例 14)

触媒の種類および投入量を塩化グアニジウム 0.12 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.001 モル）に、水の投入量を 11.0 重量部（シラン化合物中の加水分解性基 1 モルに対して 0.5 モル）、および希釈溶剤の投入量を 11.0 重量部に変更し、反応時間を 6 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 1 に示す。

30

【0082】

【表 1】

		実施例														実施例14	
		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
縮合反応	シランモノマー	A-186															
		A-174															
		A-171															
		A-187															
		KBM-3063															
	環状エーテル	エポキシクロヘキサン															
		塩化ナトリウム	0.71	0.36	0.07	0.007											
		塩化リチウム					0.05										
		塩化セシウム						0.21									
		塩化カリウム							0.09								
中性塩	臭化カリウム								0.14								
	ヨウ化カリウム									0.20							
	塩化マグネシウム										0.12						
	硫酸マグネシウム											0.15					
	硫酸ナトリウム												0.17				
水	塩化テトラブチルアンモニウム													0.36			
	塩化グアニジウム														0.12		
	水	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	17.5	17.5	11.0	11.0		
	フッ化セシウム																
	塩酸(0.01mol/L)																
塩基触媒	水酸化ナトリウム水溶液(0.01mol/L)																
	1-メトキシ-2-プロパノール	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	17.5	17.5	11.0	11.0		
	メタノール																
	反応条件	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130		
	反応時間	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	12	12	6	6		
縮合物の特性	重量平均分子量	—	2200	2100	2200	1900	3100	3300	1900	3300	3300	3300	6400	7800	5300	4800	
		—	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	
		有機官能基の残存性	—	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	0.8	0.8
		メタノール	—	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		2-プロパノール	—	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	各種溶剤への溶解性	1-メトキシ-2-プロパノール	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		アセトン	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		メチルエチルケトン	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		メチルイソブチルケトン	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		酢酸エチル	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
酢酸ブチル	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

【0083】

(実施例15)

シラン化合物の種類をA-174 [3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン] に

10

20

30

40

50

、水の投入量を10.9重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を10.9重量部に、反応時間を14時間に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0084】

（実施例16）

シラン化合物の種類および投入量をA-174 [3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン] 100重量部およびA-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] 2重量部に、水の投入量を11.1重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を11.1重量部に、反応時間を5時間に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0085】

（実施例17）

シラン化合物の種類および投入量をA-174 [3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン] 100重量部およびA-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] 10重量部に、触媒の投入量を0.08重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に、水の投入量を12.0重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を12.0重量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0086】

（実施例18）

シラン化合物の種類をA-171 [ビニルトリメトキシシラン] に、触媒の投入量を0.12重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に、水の投入量を18.2重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を18.2重量部に、反応時間を10時間に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0087】

（実施例19）

シラン化合物の種類および投入量をA-171 [ビニルトリメトキシシラン] 100重量部およびA-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] 2重量部に、触媒の投入量を0.12重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に、水の投入量を18.4重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を18.4重量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0088】

（実施例20）

シラン化合物の種類および投入量をA-171 [ビニルトリメトキシシラン] 100重量部およびA-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] 10重量部に、触媒の投入量を0.13重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に、水の投入量を19.4重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を19.4重量部に変更した以外は、実施例1と

10

20

30

40

50

同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0089】

（実施例21）

シラン化合物の種類をA-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン]に、水の投入量を11.4重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の種類および投入量をメタノール11.4重量部に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

10

【0090】

（実施例22）

シラン化合物の種類をKBM-3063 [ヘキシルトリメトキシシラン]に、触媒の投入量を0.08重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.001モル）に、水の投入量を13.1重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.5モル）、および希釈溶剤の投入量を13.1重量部に、反応時間を12時間に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

20

【0091】

（実施例23）

環状エーテル化合物としてエポキシシクロヘキサン10重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.21モル）を追加し、反応時間を3時間に変更した以外は、実施例22と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0092】

（実施例24）

水の投入量を17.5重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.8モル）、および希釈溶剤の投入量を17.5重量部に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

30

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0093】

（実施例25）

水の投入量を21.9重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して1.0モル）、および希釈溶剤の投入量を21.9重量部に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

40

【0094】

（実施例26）

反応温度を50℃に、反応時間を8時間に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0095】

（実施例27）

反応温度を70℃に、反応時間を4時間に変更した以外は、実施例3と同様の操作により

50

、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B／A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0096】

（実施例28）

反応温度を90℃に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B／A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表2に示す。

【0097】

（実施例29）

水の投入量を6.6重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.3モル）

、および希釈溶剤の投入量を6.6重量部に、反応時間を10時間に変更した以外は、実施例3と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

【0098】

【表 2】

実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
縮合反応	A-186	重量部												
	A-174	重量部												
	A-171	重量部	100	100	100									
	A-187	重量部	2	2	10	100								
	KBM-3063	重量部					100	100						
	環状エーテル	重量部					10							
	塩化ナトリウム	重量部	0.07	0.12	0.12	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	塩化リチウム	重量部												
	塩化セシウム	重量部												
	塩化カリウム	重量部												
中性塩	臭化カリウム	重量部												
	ヨウ化カリウム	重量部												
	塩化マグネシウム	重量部												
	硫酸マグネシウム	重量部												
	硫酸ナトリウム	重量部												
	塩化テトラブチルアンモニウム	重量部												
	塩化グアニジウム	重量部												
	水	重量部	10.9	11.1	12.0	18.2	18.4	19.4	19.4	21.9	11.0	11.0	11.0	6.6
	フッ化セシウム	重量部												
	塩酸(0.01mol/L)	重量部												
希釈溶剤	水酸化ナトリウム水溶液(0.01mol/L)	重量部												
	1-メトキシ-2-プロパノール	重量部	10.9	11.1	12.0	18.2	18.4	19.4	19.4	21.9	11.0	11.0	11.0	6.6
	メタノール	重量部												
	反応温度(℃)	℃	130	130	130	130	130	130	130	130	50	70	90	130
	反応時間(Hr)	Hr	14	5	3	10	3	3	3	3	8	4	3	10
	重量平均分子量		2200	3200	2800	5200	3300	7300	5200	7100	2200	2200	2200	1800
	B/A比		≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	0.4
	有機官能基の残存性		>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95
	メタノール		-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	2-プロパノール		-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
縮合物の特性	1-メトキシ-2-プロパノール		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	アセトン		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	メチルエチルケトン		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	メチルイソブチルケトン		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	酢酸エチル		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	酢酸ブチル		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(比較例 1)

触媒として塩化ナトリウムを使用しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

【0100】

(比較例 2)

反応時間を 5 時間に変更した以外は、比較例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

10

【0101】

(比較例 3)

反応時間を 10 時間に変更した以外は、比較例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。
得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

【0102】

(比較例 4)

反応時間を 15 時間に変更した以外は、比較例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。
得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

20

【0103】

(比較例 5)

触媒の種類を塩酸（0.01 モル%）に変更し、水を投入しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。
得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

【0104】

(比較例 6)

触媒の種類を水酸化ナトリウム水溶液（0.01 モル%）に変更し、水を投入しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。
得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

30

【0105】

(比較例 7)

シラン化合物の種類を A-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] に変更した以外は、比較例 2 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。
得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

40

【0106】

(比較例 8)

シラン化合物の種類を A-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] に変更した以外は、比較例 5 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。
得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B/A 比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表 3 に示す。

【0107】

(比較例 9)

シラン化合物の種類を A-187 [3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン] に変更した以外は、比較例 6 と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

50

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B／A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表3に示す。

【0108】

（比較例10）

触媒の種類および投入量をフッ化セシウム0.19重量部に、水の投入量を13.2重量部（シラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.6モル）、および希釈溶剤の投入量を13.2重量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、縮合物溶液を得た。

得られた縮合物（シロキサン樹脂）の重量平均分子量、B／A比、有機官能基残存率、各種溶剤への溶解性評価の結果は、表3に示す。

【0109】

【表 3】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
縮合反応	シランモノマー	A-186	重量部									
		A-174	重量部									
		A-171	重量部									
		A-187	重量部						100	100	100	
		KBM-3063	重量部									
	環状エーテル	エポキシクロヘキサン	重量部									
		塩化ナトリウム	重量部									
		塩化リチウム	重量部									
		塩化セシウム	重量部									
		塩化カリウム	重量部									
	中性塩	臭化カリウム	重量部									
		ヨウ化カリウム	重量部									
		塩化マグネシウム	重量部									
		硫酸マグネシウム	重量部									
		硫酸ナトリウム	重量部									
	水	塩化テトラブチルアンモニウム	重量部									
		塩化グアニジウム	重量部									
		水	重量部	11.0	11.0	11.0	11.0		11.0			13.2
		フッ化セシウム	重量部							11.0		0.19
		塩酸(0.01mol/L)	重量部				11.0					
縮合物の物性	酸触媒	水酸化ナトリウム水溶液(0.01mol/L)	重量部					11.0			11.0	
		塩基触媒	重量部									
		1-メトキシ-2-プロパノール	重量部	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	13.2
		希釈溶剤	重量部									
		メタノール	重量部									
	反応条件	反応温度(°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
		反応時間(Hr)	3	5	10	15	3	3	5	3	3	3
		重量平均分子量	200	1300	8200	7900	2600	7500	3300	1400	7800	9900
		B/A比	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
		有機官能基の残存性	0.8	0.7	0.6	0.5	0.2	0.8	0.6	0.2	0.2	0.8
	各種溶剤への溶解性	メタノール	—	○	○	○	○	×	○	○	○	×
		2-プロパノール	—	○	○	○	○	×	○	○	○	×
		1-メトキシ-2-プロパノール	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		アセトン	—	○	×	×	×	○	×	×	×	○
		メチルエチルケトン	—	○	×	×	×	○	×	×	×	○
縮合物の物性	各種溶剤への溶解性	メチルイソブチルケトン	—	○	×	×	×	○	×	×	×	○
		酢酸エチル	—	○	×	×	×	○	×	×	×	○
		酢酸ブチル	—	○	×	×	×	○	×	×	×	○

【0110】

実施例1～10、21では、反応温度130℃×3時間の条件下で、各種有機溶剤に可溶な縮合物を得ることができた。実施例1～10、21は、反応時間が短いだけでなく、発生したシラノールが直ぐに縮合して、系中にシラノール基が存在している時間が短いことにより、エポキシ基の加水分解が生じずに、各種有機溶剤に可溶な縮合物が得られたと考える。

ただし、実施例1～10において、メタノール、2-プロパノールに溶解していないのは、高分子量化に伴う溶解性の低下であり、実施例21で得られた縮合物がメタノール、2

10

20

30

40

50

ープロパノールに可溶な理由としては、グリシジルエーテル基の高極性に由来すると考える。

【0111】

比較例1では、中性塩を用いておらず、3時間では縮合がほとんど進行しなかった。ただし、加水分解・縮合が進行せずに低分子であることから、各種有機溶剤に可溶であった。比較例2～4は、水のみで反応させているが、反応時間を5時間以上に延長することにより、縮合の進行（分子量の増大）が確認された。しかしながら、得られた縮合物は、各種有機溶剤に不溶であった。その原因としては、触媒を用いなかったことにより、シラノールの縮合活性が不十分であり、系中に長くシラノールが存在し、エポキシ基が加水分解され、高極性な縮合物になった為と考える。親水性の高いアルコール各種には溶解したことから、その推定が妥当であると考えられる。

10

【0112】

実施例11、12では、環状エーテル基を有するシラン化合物を用いているが、用いた中性塩を構成するアニオンがハロゲンではなく硫酸イオンである為、触媒能が若干劣り、縮合物を得るのに他の実施例よりも反応時間を長く要した。

【0113】

実施例15～17、実施例18～20を比較すると、出発原料としてのシラン化合物（B）中に、環状エーテル基を有するシラン化合物を1モル%以上含有することにより、反応が促進されることが判る。

実施例22と実施例23を比較すると、環状エーテル基を有さないシラン化合物の反応においても、環状エーテル基を有する炭化水素を配合することにより、反応が促進されることが判る。

20

【0114】

実施例26～28では、実施例3と比較して反応温度を50℃、70℃、90℃と低下させたが、50℃、70℃では反応温度が低いことにより、反応時間を長く要した。

これに対して、反応温度90℃以上では、それ以上反応時間は短くならなかった。これは、加水分解で発生するメタノール等の溶剤が還流することにより、系中の温度が一定以上上昇しないことに起因すると考える。

【0115】

実施例29では、実施例3と比較して水の量をシラン化合物中の加水分解性基1モルに対して0.3モルに低下させており、得られた縮合物としては遜色ない物が得られたが、GPCチャートより未反応モノマーが残存してしまっていることが確認された。

30

【0116】

比較例5では酸触媒を用いた為に、反応時間が3時間にも関わらず、エポキシ基が加水分解され、各種有機溶剤に不溶となった。

一方で、比較例6では塩基触媒を用いており、各種有機溶剤に可溶となった。これはA-186のエポキシ基が脂環エポキシ基であることから塩基性条件下での耐加水分解性が高い為であると考えられる。

しかしながら、比較例7～9では、無触媒下、酸触媒下だけではなく、塩基触媒下で合成した縮合物も各種有機溶剤に不溶となっている。これは、脂環エポキシ基（A-186）よりも耐加水分解性が低いグリシジルエーテル基（A-187）を有するシラン化合物を用いた為に、反応中にエポキシ基が加水分解され高極性な縮合物が得られたことに起因すると考える。すなわち、ゾルーゲル法において触媒として一般的に用いられている酸・塩基触媒では加水分解・縮合させにくいエポキシ基のような有機置換基を有するシラン化合物の場合でも本触媒系では問題なく縮合物を得ることができるということを示唆する結果が得られたと考える。

40

比較例10では、速やかに各種有機溶剤に可溶な縮合物を得ることに成功したが、反応後にガラス製の反応容器の内壁が擦りガラス状となっており、フッ化水素の発生が示唆された。

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2000-510520 (JP, A)
特開2002-47348 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 77/08