

(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  
2019年5月9日(09.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/087697 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 83/06 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)  
C08K 5/5419 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/037526
- (22) 国際出願日: 2018年10月9日(09.10.2018)
- (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 2017-210246 2017年10月31日(31.10.2017) JP  
特願 2017-210283 2017年10月31日(31.10.2017) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 打它 晃(UTA Akira); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 坂本 隆文(SAKAMOTO Takafumi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, AND ORGANIC SILICON COMPOUND AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン組成物、並びに有機ケイ素化合物及びその製造方法

(57) Abstract: This organopolysiloxane composition, when cured at room temperature by moisture in the atmosphere, provides a silicone rubber cured product having good self-adhesiveness to a magnesium alloy. The organopolysiloxane composition contains (A) an organopolysiloxane having a hydroxy group and/or a hydrolysable silyl group at both ends of the molecular chain, (B) an organic silicon compound other than (A) and (C), having at least three hydrolysable groups bonded to a silicon atom per molecule, and/or a partial hydrolysis-condensation product thereof, and (C) a silane coupling agent having a specific molecular structure having a carboxylic acid silyl ester bond. Furthermore, a novel compound, having an alkoxy silyl group and a carboxylic acid silyl ester group per molecule, can have improved adhesiveness/bonding properties with respect to a base material due to the effect of carboxylic acid after hydrolysis thereof.

(57) 要約: (A) 分子鎖両末端に水酸基及び/又は加水分解性シリル基を有するオルガノポリシロキサン、(B) 一分子中にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有する、(A)、(C)以外の有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物、(C)カルボン酸シリルエステル結合を有する特定分子構造のシランカップリング剤を含むオルガノポリシロキサン組成物が、大気中の湿気により常温で硬化してマグネシウム合金に対して良好な自己接着性を有するシリコンゴム硬化物を与える。また、アルコキシシリル基とカルボン酸シリルエステル基を一分子中に併せ持つ新規化合物は、加水分解された後のカルボン酸の効果によって基材との密着・接着性の改善が可能である。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

オルガノポリシロキサン組成物、並びに有機ケイ素化合物及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、常温硬化により優れたマグネシウム合金接着性を発現するシリコーンゴム硬化物を与えるオルガノポリシロキサン組成物に関する。

また、本発明は、新規な有機ケイ素化合物に関するものである。特にシランカップリング剤、シリル化剤、接着助剤などとして有用である新規カルボン酸シリルエステル基含有有機ケイ素化合物及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物（いわゆるシリコーンゴム組成物）を硬化して得られるシリコーンゴムは、その安全性やゴムとしての耐久性、接着性に優れることから建築関係、輸送機関係、電気電子部品関係等幅広く使用されている。

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物（シリコーンゴム硬化物）の使用用途には高い接着性が要求されることが多く、接着性付与剤として、アミノ基やエポキシ基、メタクリル基、メルカプト基などの官能性基含有一価炭化水素基を持つ加水分解性オルガノシラン化合物（カーボンファンクショナルシラン又はシランカップリング剤）を室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物中に添加することで、基材との密着性や接着性を改善してきた。

[0003] 従来、アミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル

ー $\gamma$ ーアミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ ーアミノエチルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、Nー[mーアミノメチルフェニルメチル]ー $\gamma$ ーアミノプロピルトリメトキシシラン等が知られており（特許文献1：特開2008-163143号公報）、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、2ー(3,4ーエポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3ーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3ーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が知られている（特許文献2：特開2004-307723号公報）。メタクリル基含有アルコキシシラン化合物としては、3ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3ーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3ーメタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3ーメタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が知られており（特許文献3：特開2006-156964号公報）、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物としては、3ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、3ーメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等が知られている（特許文献4：特開平9-12861号公報）。このように、すでに数多くのアルコキシシラン化合物が接着助剤として用いられているが、基材との密着・接着性の改善要求は年々高まってきている。

[0004] 一方、近年、AZ-91Dに代表されるマグネシウム合金は、その軽量高強度、耐食性、意匠性、リサイクル性という特徴から、携帯電話、デジタルビデオ、デジタルカメラ、液晶プロジェクター、プラズマディスプレイ、パソコン、MDプレーヤー、DVDレコーダー等の情報電子機器、電装部品、自動車オイルパン、インテークマニホールド、ロックハウジング部品、ステアリングアッパーブラケット、ステアリングホイール等の輸送機器部材に多く用いられており、これら部材に対して良好な自己接着性を有するマグネシウム合金接着用オルガノポリシロキサン組成物が必要とされている。

[0005] しかしながら、これらマグネシウム合金は非常に難接着な被着体であるため、接着には化成処理が必須であり、処理なしで良好な自己接着性を示すシ

ーリング材、接着剤については、これまであまり多くの検討がなされていなかった。即ち、マグネシウム合金に対する自己接着性を有するオルガノポリシロキサン組成物に関しては、これまで数例の手法が提案されているのみである。特表2003-535152号公報（特許文献5）では、硬化性シリコーン、充填剤にアミノ基含有シラン接着促進剤を用いた組成物が提案されている。また、特許第3818365号公報（特許文献6）には、シリコーンオイル、硬化剤にマグネシウムよりもイオン化傾向の小さい金属元素を含む無機化合物を用いた組成物が提案されている。また、特許第4553110号公報（特許文献7）では、シランカップリング剤5%水溶液のpHが7以下である酸性シランカップリング剤を使用することでマグネシウム合金への接着を達成している。さらに、特開2007-204575号公報（特許文献8）では、ベースオイルに末端シルエチレン結合を有するオルガノポリシロキサンと亜鉛化合物を充填剤として用いることでマグネシウム合金への接着を報告している。しかし、特許文献5では、 $\gamma$ -アミノプロピルトリアルコキシシラン、トリアルコキシプロピルエチレンジアミン等のアミノ基含有シラン接着促進剤の有効性が不十分であり、特許文献6、8については、使用される充填剤やベースオイルに制限されるため、材料設計の自由度に欠けるものである。特許文献7では例示されている酸性シランカップリング剤を用いると耐薬品試験後のマグネシウム合金接着が低下してしまうことが欠点である。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-163143号公報
- 特許文献2：特開2004-307723号公報
- 特許文献3：特開2006-156964号公報
- 特許文献4：特開平9-12861号公報
- 特許文献5：特表2003-535152号公報
- 特許文献6：特許第3818365号公報

特許文献7：特許第4553110号公報

特許文献8：特開2007-204575号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、大気中の湿気（縮合反応による架橋）により常温硬化してマグネシウム合金に対して良好な自己接着性を有するシリコンゴム硬化物を与えるオルガノポリシロキサン組成物、特に、マグネシウム合金接着用のオルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、さらに基材との密着・接着性を向上させるシランカップリング剤、シリル化剤、接着助剤などに有用である新規有機ケイ素化合物及びそ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

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、後述する一般式（3）で示されるアルコキシシリル基とカルボン酸シリルエステル基を一分子中に併せ持つ化合物を使用することにより、加水分解された後のカルボン酸の効果によって基材との密着・接着性の改善が可能であることを知見した。

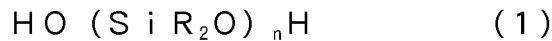
さらに、本発明者らは、マグネシウム合金被着体の特殊性に着目して鋭意検討を行った結果、（A）後述する一般式（1）及び／又は（2）で示されるオルガノポリシロキサン、（B）一分子中にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有する、（A）成分及び（C）成分以外の有機ケイ素化合物及び／又はその部分加水分解縮合物、（C）後述する一般式（3）で示されるカルボン酸シリルエステル結合を有する特定分子構造のシランカップリング剤、及び好ましくは（D）少なくとも1種の充填剤を含有するオルガノポリシロキサン組成物が、大気中の湿気（縮合反応による架橋）により常温（23℃±10℃）で硬化してマグネシウム合金に対して良好な自己接着性を有するシリコンゴム硬化物を与えることを見出した。

即ち、ガラス等に代表される一般の被着体に対しては、アミノ基含有シラン接着促進剤が有効であるが、マグネシウム合金に対しては、3-アミノプロピルトリメトキシシランを用いた後述の比較例の結果からも明らかな通り、接着性に劣るものであるが、カルボン酸シリルエステル結合を有する特定分子構造のシランカップリング剤を用いた場合、マグネシウム合金との接着性が飛躍的に向上し、かつ従来技術と比較しても耐薬品性にも優れることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

[0009] 即ち、本発明は、下記のオルガノポリシロキサン組成物、並びに有機ケイ素化合物及びその製造方法を提供するものである。

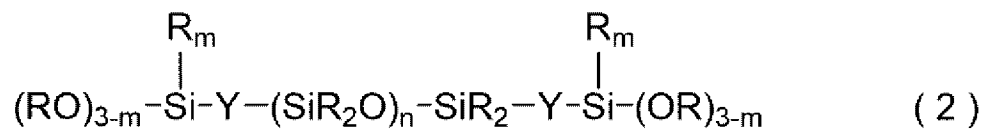
[1]

(A) 下記一般式(1)及び/又は(2)で示されるオルガノポリシロキサン：100質量部、



(式中、Rは同一又は異種の炭素数1～10の非置換もしくはハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、nは10以上の整数である。)

[化1]

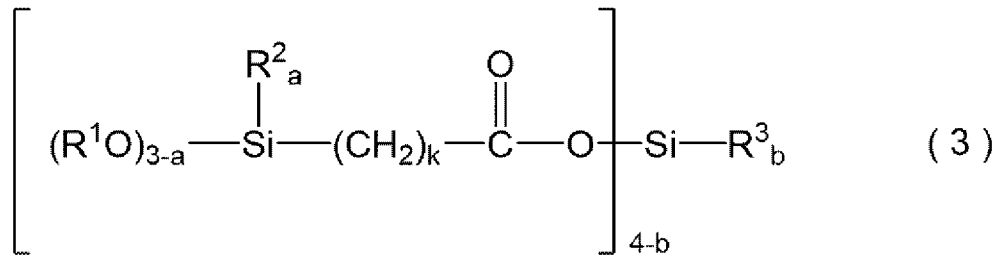


(式中、R及びnは上記の通りであり、Yは酸素原子又は炭素数2～5のアルキレン基であり、mは独立に0又は1である。)

(B) 一分子中にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有する、(A)成分及び(C)成分以外の有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物：0.1～50質量部、

(C) 下記一般式(3)で示されるシランカップリング剤：0.1～15質量部

[化2]



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、kは3～14の整数であり、aは0～2の整数であり、bは0～3の整数である。)

を含有してなるオルガノポリシロキサン組成物。

[2]

(B)成分が、下記一般式(4)で示される加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物である[1]に記載のオルガノポリシロキサン組成物。



(式中、R<sup>4</sup>は一価炭化水素基であり、R<sup>5</sup>は加水分解性基である。cは0又は1である。)

[3]

さらに、(D)成分として少なくとも1種の充填剤を(A)成分100質量部に対して1～500質量部含有してなる[1]又は[2]に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

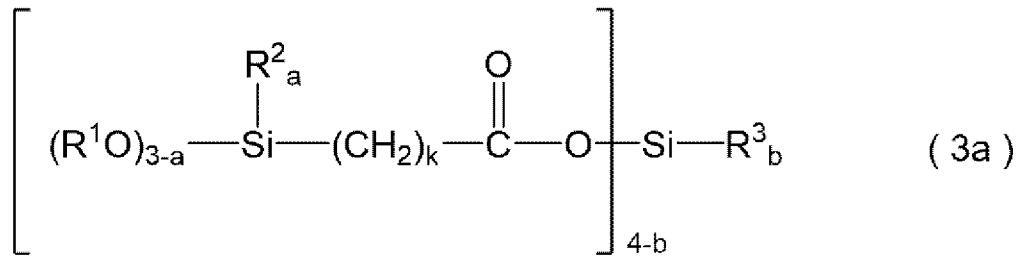
[4]

マグネシウム合金接着用である[1]～[3]のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物。

[5]

下記一般式(3a)で示される有機ケイ素化合物。

[化3]

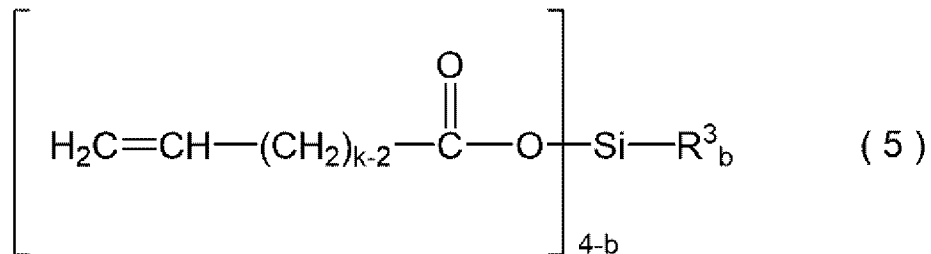


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、kは3～14の整数であり、aは0～2の整数であり、bは0～3の整数である。但し、R<sup>3</sup>が脂肪族飽和一価炭化水素基であり、かつb=3の場合、kは6～14の整数である。)

[6]

下記一般式(5)

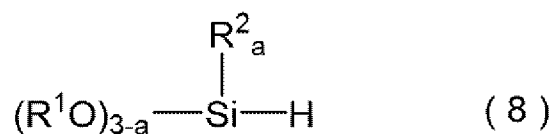
[化4]



(式中、R<sup>3</sup>は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、bは0～3の整数であり、kは3～14の整数であり、但し、R<sup>3</sup>が脂肪族飽和一価炭化水素基であり、かつb=3の場合、kは6～14の整数である。)

で表される末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸シリルエステル化合物と、下記一般式(8)

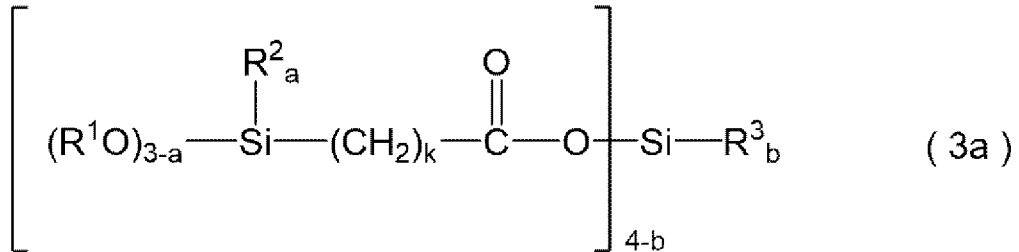
[化5]



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、aは0～2の整数である。)

で表されるアルコキシシランとを反応させる工程を含有する下記一般式（3a）

[化6]



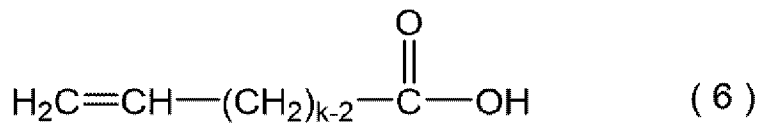
（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $k$ は上記と同じである。但し、 $\text{R}^3$ が脂肪族飽和一価炭化水素基であり、かつ $b=3$ の場合、 $k$ は6～14の整数である。）

で示される有機ケイ素化合物の製造方法。

[7]

上記一般式（5）で表される末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸シリルエステル化合物が、下記一般式（6）

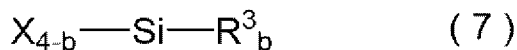
[化7]



（式中、 $k$ は上記と同じである。）

で表される末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸と、下記一般式（7）

[化8]



（式中、 $\text{R}^3$ 、 $b$ は上記と同じであり、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す。）

で表されるハロシランとを反応させて得られるものである [6] に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

## 発明の効果

[0010] 本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、常温硬化により優れたマグネ

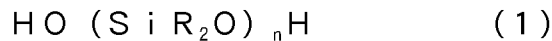
シウム合金接着性を発現するシリコンゴム硬化物を与えるものであり、特に、マグネシウム合金接着用のオルガノポリシロキサン組成物として有用である。

また、本発明の新規有機ケイ素化合物は、アルコキシシリル基とカルボン酸シリルエステル基を一分子中に有しており、加水分解によって高活性なカルボキシル基が再生されることから、該有機ケイ素化合物を添加した室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、基材との高い密着・接着性を発現する。

### 発明を実施するための形態

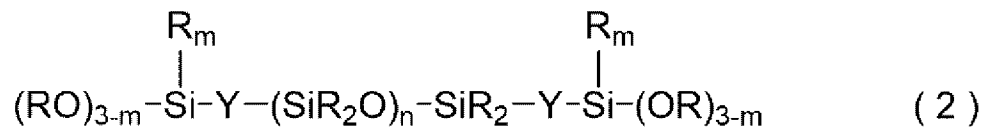
[0011] 本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、下記（A）～（C）成分を含有してなるものである。

（A）下記一般式（1）及び／又は（2）で示されるオルガノポリシロキサン、



（式中、Rは同一又は異種の炭素数1～10の非置換もしくはハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、nは10以上の整数である。）

[化9]

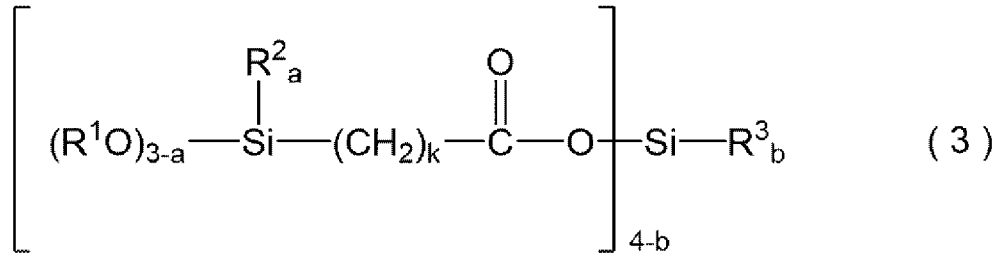


（式中、R及びnは上記の通りであり、Yは酸素原子又は炭素数2～5のアルキレン基であり、mは独立に0又は1である。）

（B）一分子中にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有する、（A）成分及び（C）成分以外の有機ケイ素化合物及び／又はその部分加水分解縮合物、

（C）下記一般式（3）で示されるシランカップリング剤。

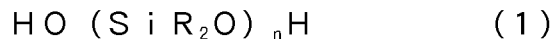
[化10]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 $k$ は3～14の整数であり、 $a$ は0～2の整数であり、 $b$ は0～3の整数である。)

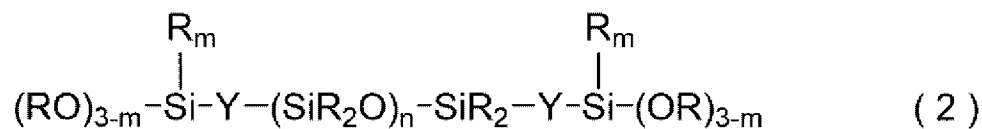
[0012] [(A)成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物に用いられる(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明組成物の主剤(ベースポリマー)として作用するものであり、下記一般式(1)及び/又は(2)で示されるものである。



(式中、 $R$ は同一又は異種の炭素数1～10の非置換もしくはハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、 $n$ は10以上の整数である。)

[化11]



(式中、 $R$ は同一又は異種の炭素数1～10の非置換もしくはハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、 $n$ は10以上の整数であり、 $Y$ は酸素原子又は炭素数2～5のアルキレン基であり、 $m$ は独立に0又は1である。)

[0013] 一般式(1)、(2)中、 $R$ は炭素数1～10の非置換又はハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基などのアリアル基；及びこれらの基の炭素原子に結合している水素原子が部分的にハロゲン原子で置換された基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

これらの中でも、メチル基、ビニル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。一般式(1)、(2)中の複数のRは同一の基であっても異種の基であってもよい。

[0014] またnは10以上の整数であり、特にこのジオルガノポリシロキサンの25℃における粘度が25～500, 000 mPa・sの範囲、好ましくは500～100, 000 mPa・sの範囲となる整数である。なお、本発明において、粘度は回転粘度計(例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメータ等)により測定した25℃における値である。このような粘度を与えるnの値としては、具体的には、通常、10～2, 000、好ましくは20～1, 500、より好ましくは50～1, 000程度の整数であればよい。

[0015] また、一般式(2)中、Yは酸素原子又は炭素数2～5のアルキレン基であり、炭素数2～5のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示される。Yとしては、これらの中でも、酸素原子、エチレン基が好ましい。

mは独立に0又は1である。

[0016] [(B)成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物に用いる(B)成分は、架橋剤(硬化剤)として作用するものであり、一分子中にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有する、(A)成分及び(C)成分以外の、加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物であり、該有機ケイ素化合物としては、下記一般式(4)で示される加水分解性オルガノシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(即ち、該オルガノシラン化合物を部分的に加水分解縮合して生成する分子中に残存加水分解性基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノシロキサンオリゴマー)が好ましい。



(式中、 $R^4$ は一価炭化水素基であり、 $R^5$ は加水分解性基である。cは0又は

1であり、好ましくは1である。)

[0017] 一般式(4)中、加水分解性基 $R^5$ としては、例えば、ケトオキシム基、アルコキシ基、アシロキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。具体的には、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、メチルイソブチルケトオキシム基等の炭素数3~8のケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素数1~4、特に1又は2のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基等の炭素数2~4のアシロキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基等の炭素数2~4のアルケニルオキシ基などが例示できる。

また、加水分解性基以外のケイ素原子に結合した残余の基 $R^4$ は、一価炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基などの炭素数1~10の一価炭化水素基が例示される。これらの中でも、メチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基が好ましい。

[0018] このような(B)成分の具体例としては、テトラキス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(ジメチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、エチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(メチルイソブチルケトオキシム)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン(別名:ビニルトリブタノキシムシラン)などのケトオキシムシラン類、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランなどのアルコキシシラン類、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどのアセトキシシラン類、及びメチルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、フェニルトリイソプロペノキシシランなどのイソプロペノキシシラン類、並びにこれらシランの部分加水分解縮

合物などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0019] (B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1~50質量部の範囲、好ましくは5~30質量部の範囲で使用される。0.1質量部未満では十分な架橋が得られず、目的とするゴム弾性を有する組成物が得難く、50質量部を超えると得られる硬化物は機械特性が低下し易い。

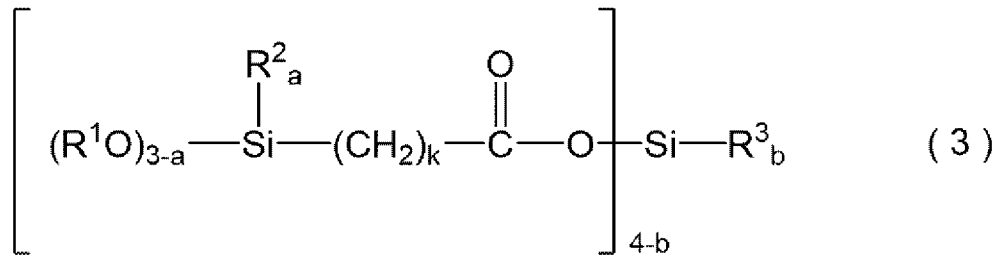
[0020] なお、(B)成分として式(4)で示されるものは、分子中に $(SiR_2O)_n$ で示される2官能性のジオルガノシロキサン単位の繰り返し構造を有さないものである点において(A)成分とは明確に差別化されるものであり、また、(B)成分は、分子中にカルボン酸シリルエステル結合を有さないものである点において後述する(C)成分のシランカップリング剤とも明確に差別化されるものである。

[0021] [(C)成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物に用いる(C)成分のシランカップリング剤は、分子中に1~4個のカルボン酸シリルエステル結合を有するものであり、本発明の組成物を常温硬化して得られる硬化物(シリコーンゴム)に良好なマグネシウム合金接着性を付与するために必須のものである。特許文献7でも述べられているが、マグネシウム合金への接着性向上には酸系シランカップリング剤が有効である。本発明で使用するカルボン酸シリルエステル基を有するシランカップリング剤は、未硬化時にはカルボキシル基はシリル基で保護されているが、硬化時に加水分解によってシリル基が脱離することでカルボキシル基が再生することにより、マグネシウム合金への接着力向上を実現する。また、高活性のカルボキシル基をシリル基で保護することによって、保存安定性や耐薬品性の向上も達成している。

[0022] 本発明に係るカルボン酸シリルエステル基含有シランカップリング剤は、下記一般式(3)で示される構造である。

[化12]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 $k$ は3～14の整数であり、 $a$ は0～2の整数であり、 $b$ は0～3の整数である。)

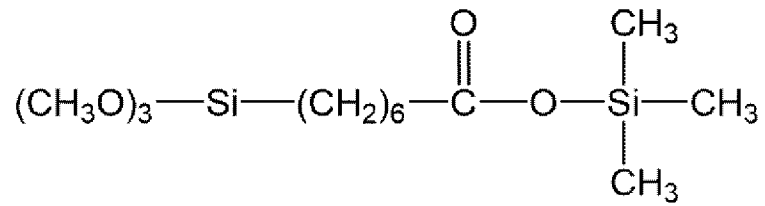
[0023] ここで、前記一般式(3)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ で示される炭素数1～10の一価炭化水素基は、好ましくは炭素数1～7の一価炭化水素基であり、これらのうち、 $R^1O-$ として加水分解性基を構成する $R^1$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基等の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数1～7の基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基が好ましい。

[0024] また、 $R^2$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基等の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数1～7の基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基が好ましく、特にメチル基、エチル基、フェニル基が好ましい。

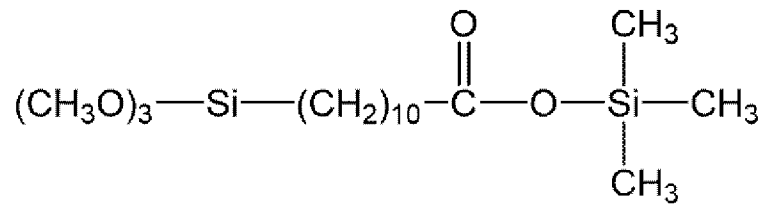
- [0025]  $R^3$ はカルボキシ基を保護するシリル基に由来するものであり、炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基等の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基などのアリアル基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数1～7の基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリアル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基が好ましい。
- [0026] 前記一般式(3)において、 $k$ はシランカップリング剤の加水分解性アルコキシシリル基とカルボン酸シリルエステル基をつなぐスペーサーの飽和炭化水素基の繰り返し数を表す。スペーサーである $-(CH_2)_k-$ で示されるアルキレン基中のメチレン基の繰り返し数 $k$ は3～14の整数が好ましく、より好ましくは5～13の整数であり、さらに好ましくは6～11の整数であり、特に好ましくは8～11の整数であり、とりわけ好ましくは8～10の整数である。スペーサーの数が3より小さいと合成が困難となり、スペーサーの数が14より大きいと分子量が大きくなりすぎて接着性が低下するおそれがある。
- [0027] 式中 $a$ の値は0～2の整数であり、好ましくは0である。  
また、式中 $b$ の値は0～3の整数であり、好ましくは1～3の整数であり、さらに好ましくは2又は3であり、 $b$ の値が2及び3の場合は、 $R^3$ の構造は互いに同一でも異種であってもよい。
- [0028] なお、本発明においては、 $b=3$ であって、 $R^3$ がアルキル基等の脂肪族飽和一価炭化水素基である場合、スペーサーである $-(CH_2)_k-$ で示されるアルキレン基中のメチレン基の繰り返し数 $k$ は6～14の整数、好ましくは6～11の整数、より好ましくは8～10の整数であることが望ましい。
- [0029] また、一般式(3)の具体例としては以下の構造の化合物が例示できるが

、これに限られたものではない。

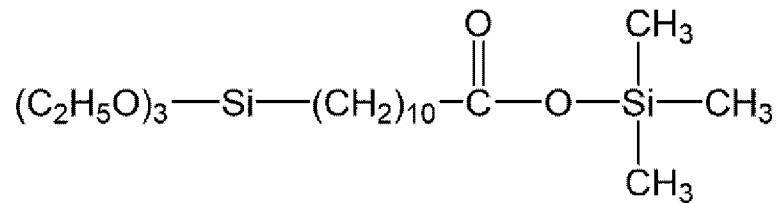
[化13]



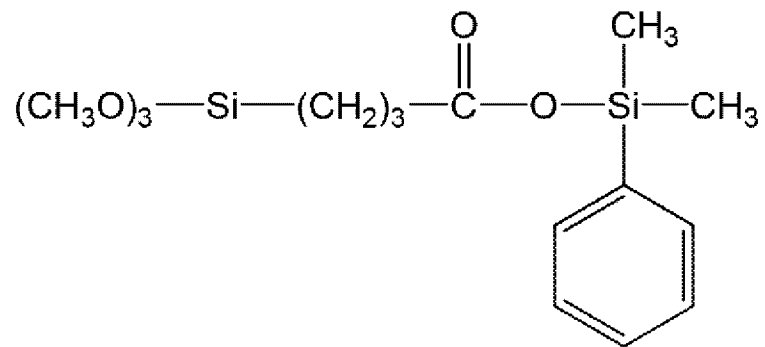
[化14]



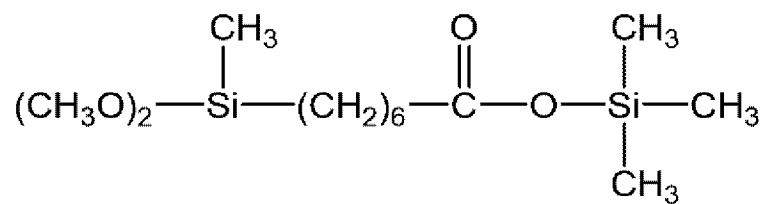
[化15]



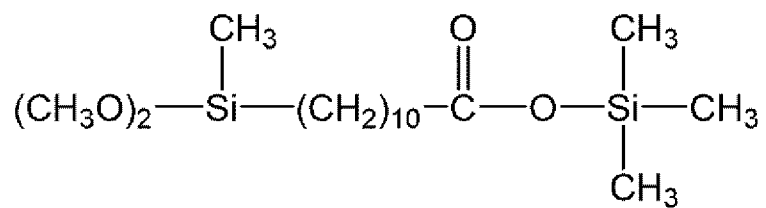
[化16]



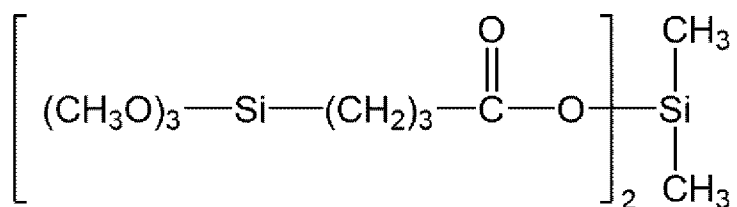
[化17]



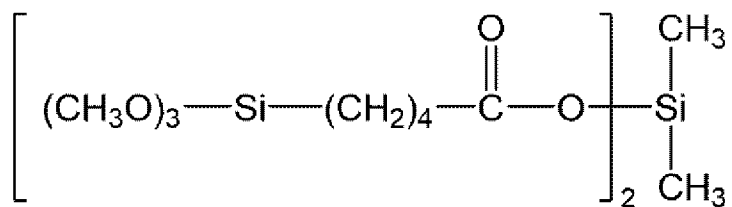
[化18]



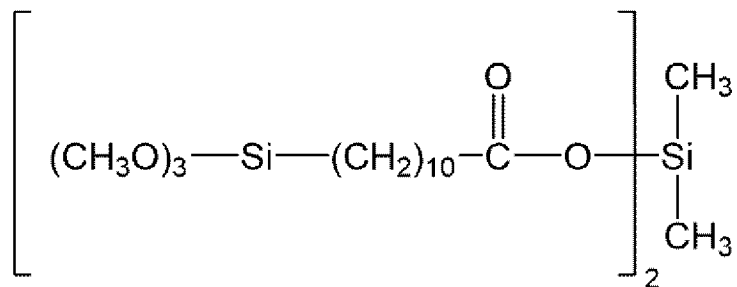
[化19]



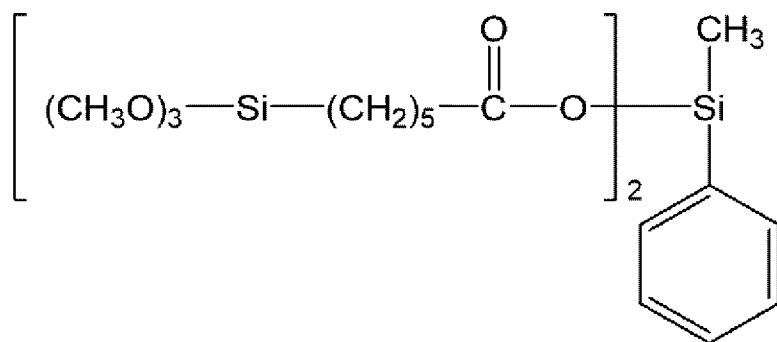
[化20]



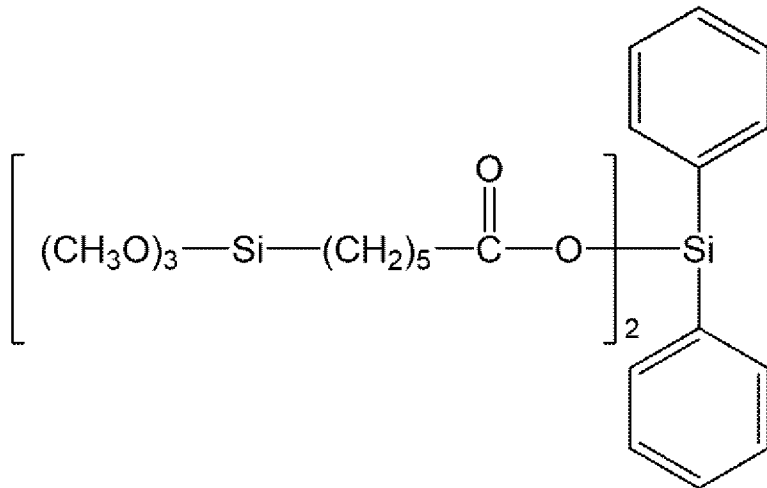
[化21]



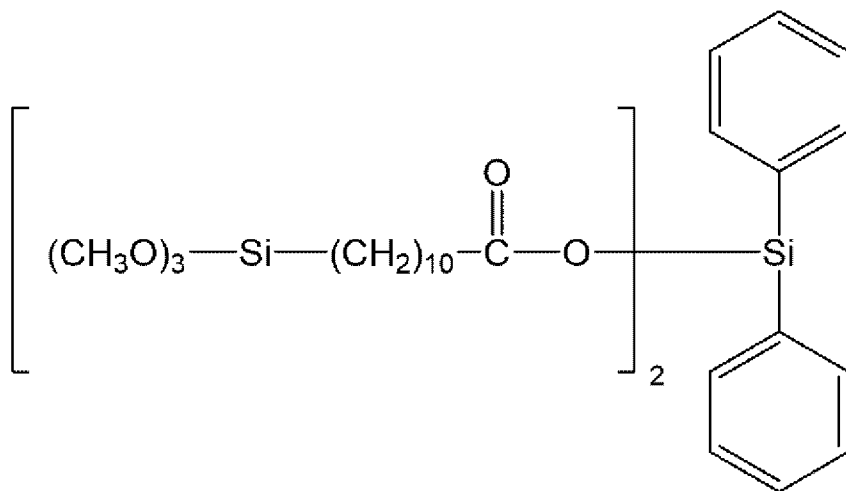
[化22]



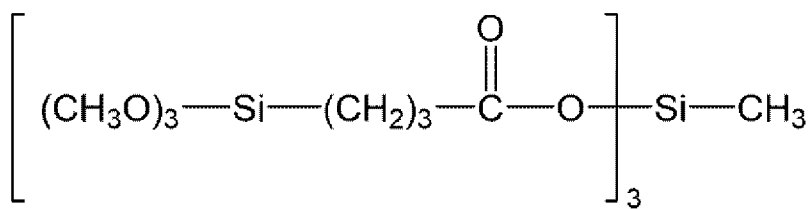
[化23]



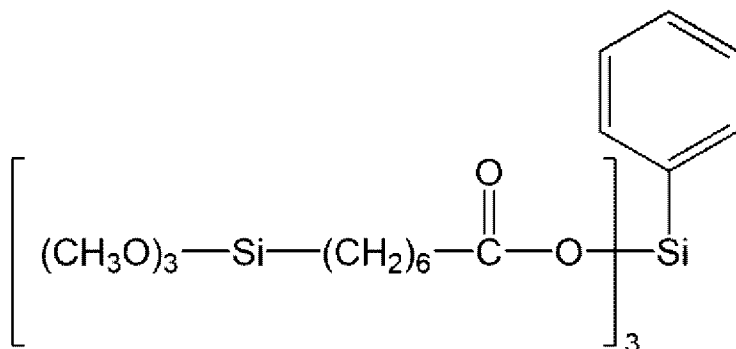
[化24]



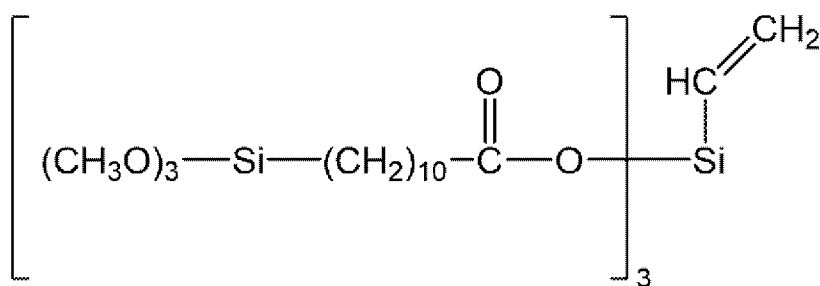
[化25]



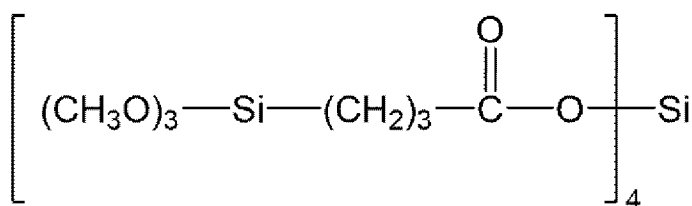
[化26]



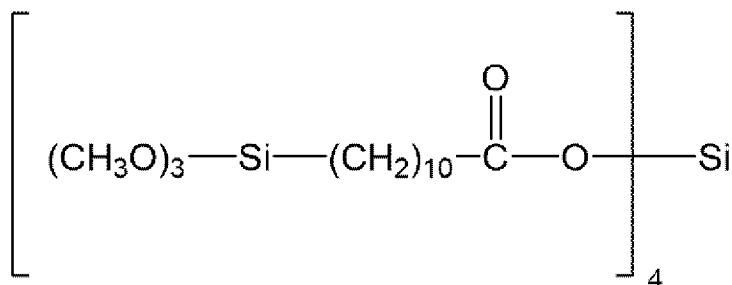
[化27]



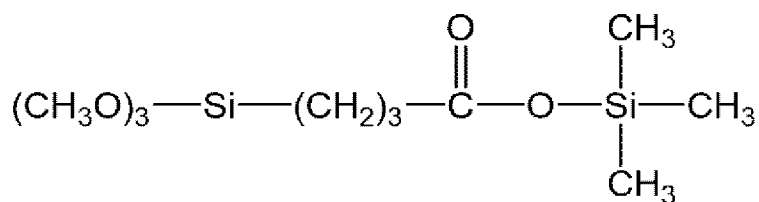
[化28]



[化29]

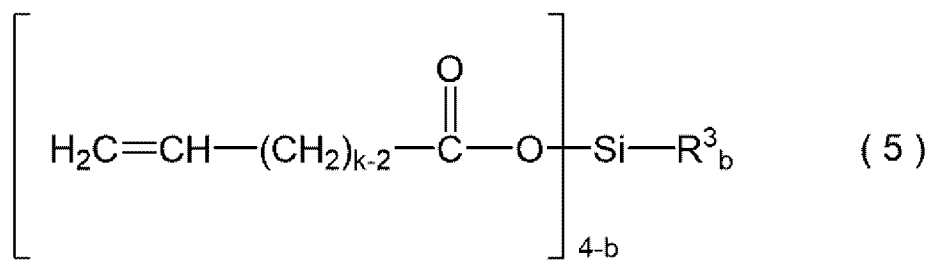


[化30]



[0030] カルボン酸シリルエステル基を有するシランカップリング剤等として有用な本発明の有機ケイ素化合物は、例えば、まず、末端に脂肪族不飽和基（エチレン性不飽和基又はアルケニル基）を有するカルボン酸とハロシランとの脱ハロゲン化水素反応によって下記一般式（5）で表される末端に脂肪族不飽和基（エチレン性不飽和基又はアルケニル基）を有するカルボン酸シリルエステル化合物を調製した後、該カルボン酸シリルエステル化合物をSiH基（ヒドロシリル基）を有するアルコキシシランと触媒存在下で反応させることで製造することができる。

[化31]

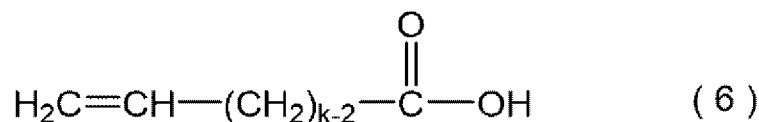


（式中、 $\text{R}^3$ 、 $b$ 、 $k$ は上記と同じである。）

[0031] 上記式（5）において、 $b=3$ であって、 $\text{R}^3$ がアルキル基等の脂肪族飽和一価炭化水素基である場合、 $k$ は6～14の整数、好ましくは6～11の整数、より好ましくは8～10の整数であることが望ましい。

[0032] 一般式（5）で表される末端に脂肪族不飽和基（エチレン性不飽和基又はアルケニル基）を有するカルボン酸シリルエステル化合物は、下記の方法により製造可能である。下記一般式（6）

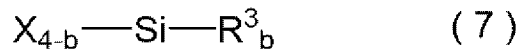
[化32]



（式中、 $k$ は上記と同じである。）

で表される末端に脂肪族不飽和基（エチレン性不飽和基又はアルケニル基）を有するカルボン酸と、下記一般式（7）

[化33]



(式中、 $R^3$ 、 $b$ は上記と同じであり、 $X$ はハロゲン原子を示す。)

で表されるハロシランを、ハロゲン化水素捕捉剤存在下で、例えば、 $0^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、好ましくは $0^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ で、30分～10時間程度反応させることによって製造することができる。

[0033] 上記式(7)において、 $X$ のハロゲン原子としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられるが、入手の容易さからクロロ基が好ましい。

[0034] 式(6)で表される末端に脂肪族不飽和基(エチレン性不飽和基又はアルケニル基)を有するカルボン酸と式(7)で表されるハロシランとの反応割合は、末端に脂肪族不飽和基(エチレン性不飽和基又はアルケニル基)を有するカルボン酸中のカルボキシル基に対するハロシラン中のハロゲン原子のモル比(ハロゲン原子/カルボキシル基)を好ましくは1～2、さらに好ましくは1.0～1.4とすることが望ましい。

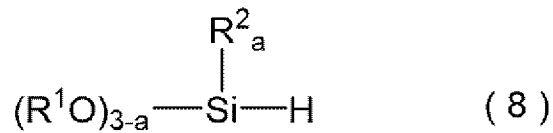
[0035] ハロゲン化水素捕捉剤としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンなどの3級アミン化合物が挙げられる。

ハロゲン化水素捕捉剤の使用量は、式(7)で表されるハロシラン中のハロゲン原子1モルに対して0.8～3モル、特に1～2モルとすることが好ましい。

[0036] このようにして得られた一般式(5)で表される末端に脂肪族不飽和基(エチレン性不飽和基又はアルケニル基)を有するカルボン酸シリルエステル化合物と、 $SiH$ 基(ヒドロシリル基)を有するアルコキシシランとを、触媒存在下で反応させることで、本発明の有機ケイ素化合物を製造することができる。

[0037] 即ち、下記一般式(8)

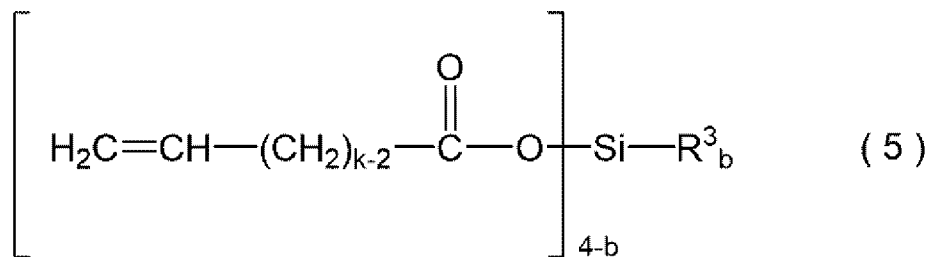
[化34]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $a$ は上記と同じである。)

で表されるアルコキシシリル化合物（ヒドロシリル基含有（オルガノ）アルコキシシラン）と、下記一般式（5）

[化35]



(式中、 $R^3$ 、 $b$ 、 $k$ は上記と同じである。)

で表される末端に脂肪族不飽和基（エチレン性不飽和基又はアルケニル基）を有するカルボン酸シリルエステル化合物を、白金族金属触媒存在下で、例えば、 $40^\circ\text{C}$ ～ $200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60^\circ\text{C}$ ～ $120^\circ\text{C}$ で、30分～15時間程度反応させることによって得られる。

[0038] この時、式（8）で表されるアルコキシシリル化合物（ヒドロシリル基含有（オルガノ）アルコキシシラン）と式（5）で表される末端に脂肪族不飽和基（エチレン性不飽和基又はアルケニル基）を有するカルボン酸シリルエステル化合物との反応割合は、末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸シリルエステル化合物の末端脂肪族不飽和基に対するアルコキシシリル化合物のSiH基のモル比（SiH基／末端脂肪族不飽和基）が、好ましくは0.5～2、より好ましくは1～2、さらに好ましくは1.0～1.5とすることが望ましい。

[0039] ここで用いる白金族金属触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、白金オレフィン化合物錯体、白金ビニル基含有シロキサン錯体、白金担持カーボンなどが挙げられる。

白金族金属触媒の使用量は、所謂触媒量でよく、末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸シリルエステル化合物とSiH基を有するアルコキシシラン類との合計質量に対して、白金族金属の質量換算で0.1~1,000ppmであることが好ましく、特に0.3~100ppmの量であることが好ましい。

[0040] また、上記の製造方法はいずれも反応時に溶媒を添加してもよく、溶媒としては特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、パークロロエタン、パークロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類等が挙げられる。

[0041] 本発明の有機ケイ素化合物は、アルコキシシリル基とカルボン酸シリルエステル基を一分子中に有しており、加水分解によって高活性なカルボキシル基が再生されることから、該有機ケイ素化合物を添加した室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、基材との高い密着・接着性を発現する。よって、本発明の有機ケイ素化合物は、シランカップリング剤、シリル化剤、接着助剤などとして有用である。

[0042] (C)成分のカルボン酸シリルエステル基含有シランカップリング剤の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1~15質量部、好ましくは0.3~10質量部である。0.1質量部より少ないと十分なマグネシウム合金接着性が得られず、15質量部より多いと硬化物が硬くて脆いものとなり、さらにコスト的に不利となる。

[0043] [(D)成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物においては、(D)充填剤を配合することができ、該充填剤としては、本組成物にゴム物性を付与するための補強性、非補強性充填剤を用いることができる。このような充填剤として、

具体的には、表面処理又は無処理の煙霧質シリカ、沈降性シリカ、湿式シリカ、カーボン粉、タルク、ベントナイト、表面処理又は無処理の炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、表面処理又は無処理の酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等が例示され、これらは1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

[0044] 充填剤の配合量は、(A)成分100質量部に対して1~500質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは5~450質量部の範囲である。1質量部未満ではゴム強度の不足から目的とするマグネシウム合金に対する十分な接着強度が得られない場合があり、500質量部を超えると材料の粘度が高くなり、作業性に劣る場合がある。

[0045] [その他の成分]

また、本発明のオルガノポリシロキサン組成物には、室温での硬化性やマグネシウム合金への自己接着性等に悪影響を与えない限り、上記成分以外に一般に知られている添加剤、触媒（特に、縮合反応触媒）などを使用しても差し支えない。添加剤としては、チクソ性向上剤としてのポリエーテル、顔料、染料などの着色剤、ベンガラ及び酸化セリウムなどの耐熱性向上剤、耐寒性向上剤、防錆剤、可塑剤、メタクリル酸カリウムなどの耐油性向上剤等が挙げられ、必要に応じて防かび剤、抗菌剤なども添加される。触媒（縮合反応触媒）としては、有機スズエステル化合物、有機スズキレート化合物、アルコキシチタン化合物、チタンキレート化合物などの有機金属化合物やグアニジル基を有するケイ素化合物などが挙げられる。

[0046] また、本発明のオルガノポリシロキサン組成物には、室温での硬化性やマグネシウム合金への自己接着性等に悪影響を与えない限り、上記成分以外に一般に知られているシランカップリング剤（即ち、分子中に官能性基含有一価炭化水素基と少なくとも2個の加水分解性基とを有する、いわゆるカーボンファンクショナルシラン化合物）を併用してもよい。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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のメタクリロキシ基含有アルコキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のケチミン基含有アルコキシシランなどが例示できる。

[0047] [オルガノポリシロキサン組成物の調製]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物の調製方法は特に限定されず、上記各成分の所定量を常法に準じて混合することにより得ることができる。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、マグネシウム合金接着用として用いた場合、常温(23℃±10℃)において大気中の湿気によって縮合反応により硬化(架橋)することによって、マグネシウム合金に対して化成処理なしでも良好な自己接着性を示すシリコンゴム硬化物を与えるものである。

また、上記オルガノポリシロキサン組成物は、室温(23℃±10℃)で放置することにより硬化するが、その成形方法、硬化条件などは、組成物の種類に応じた公知の方法、条件を採用することができる。

### 実施例

[0048] 以下、合成例、合成実施例、合成参考例、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記例において、部及び%はそれぞれ質量部と質量%を示す。粘度はJIS Z 8803に規定する方法に準じて回転粘度計により測定した25℃における値である。

[0049] 以下に、本発明の有機ケイ素化合物の合成に使用される末端脂肪族不飽和

基含有カルボン酸シリルエステル化合物の合成例、及び本発明の有機ケイ素化合物の合成例（合成実施例）を示す。なお、合成された化合物は $^1\text{H-NMR}$ にて同定を行い、合成を確認した。

[0050] [合成例1]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量1,000mlのセパラルフラスコに、10-ウンデシレン酸を184g（1モル）、トリメチルクロロシランを119g（1.1モル）、トルエンを500ml加え、氷浴下でトリエチルアミン111g（1.1モル）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、6時間室温（23℃、以下同じ）で反応させたのち、濾過により発生したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、さらに150℃、300Paでトルエン及び未反応物を除去（留去）することにより、目的物の10-ウンデシレン酸トリメチルシリルエステルを得た（収量226g、収率72%）。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ） $\delta$  5.46 (m, 3H), 2.48 (t, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.08 (brs, 16H), 0.28 (s, 9H)

[0051] [合成例2]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラルフラスコに、10-ウンデシレン酸を50g（0.27モル）、ジフェニルジクロロシランを34g（0.135モル）、トルエンを300ml加え、氷浴下でトリエチルアミン30g（0.3モル）を30分かけて滴下した。滴下終了後、6時間室温で反応させたのち、濾過により発生したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、さらに150℃、300Paでトルエン及び未反応物を除去（留去）することにより、目的物のビス（10-ウンデシレン酸）ジフェニルシリルエステルを得た（収量59g、収率79%）。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ） $\delta$  7.36 (m, 10H), 2.51 (t, 4H), 1.88 (m, 4H), 1.08 (brs, 32H), 0.28 (s, 18H)

## [0052] [合成例3]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、3-ブテン酸を43g(0.5モル)、フェニルジメチルクロロシランを94g(0.55モル)、トルエンを300ml加え、氷浴下でトリエチルアミン55g(0.55モル)を30分かけて滴下した。滴下終了後、6時間室温で反応させたのち、濾過により発生したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、さらに100℃、300Paでトルエン及び未反応物を除去(留去)することにより、目的物の3-ブテン酸フェニルジメチルシリルエステルを得た(収量78g、収率71%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32 (m, 5H), 5.72 (m, 3H), 2.48 (t, 2H), 0.31 (s, 6H)

## [0053] [合成例4]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、3-ブテン酸を52g(0.6モル)、メチルトリクロロシランを29g(0.2モル)、トルエンを300ml加え、氷浴下でトリエチルアミン60g(0.6モル)を30分かけて滴下した。滴下終了後、6時間室温で反応させたのち、濾過により発生したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、さらに150℃、300Paでトルエン及び未反応物を除去(留去)することにより、目的物のトリス(3-ブテン酸)メチルシリルエステルを得た(収量52g、収率88%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.72 (m, 9H), 2.48 (t, 6H), 0.29 (s, 3H)

## [0054] [合成例5]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、3-ブテン酸を69g(0.8モル)、テトラクロロシランを33g(0.2モル)、トルエンを300ml加え、氷浴下でトリエチルアミン80g(0.8モル)を30分かけて滴下した。滴下終了後、6時間室温で反応させたのち、濾過により発生したトリエチルアミン塩酸塩を除去

し、さらに150℃、300Paでトルエン及び未反応物を除去（留去）することにより、目的物のテトラ（3-ブテン酸）シリルエステルを得た（収量61g、収率83%）。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.72 (m, 12H), 2.48 (t, 8H)

[0055] [合成例6]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量1,000mlのセパラルフラスコに、3-ブテン酸を86g（1モル）、トリメチルクロロシランを119g（1.1モル）、トルエンを500ml加え、氷浴下でトリエチルアミン111g（1.1モル）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、6時間室温（23℃、以下同じ）で反応させたのち、濾過により発生したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、さらに120℃、2,000Paでトルエン及び未反応物を除去（留去）することにより、目的物の3-ブテン酸トリメチルシリルエステルを得た（収量108g、収率68%）。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.72 (m, 3H), 2.48 (t, 2H), 0.28 (s, 9H)

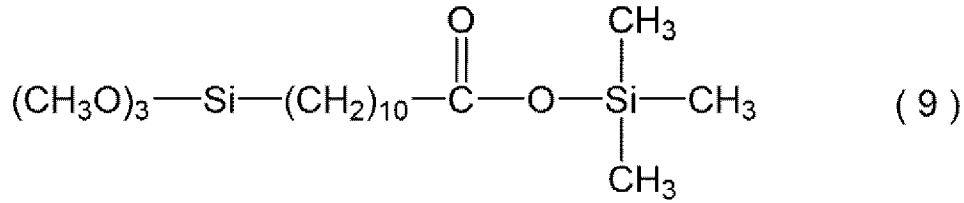
[0056] [合成実施例1]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラルフラスコに、合成例1で得られた10-ウンデシレン酸トリメチルシリルエステルを128g（0.5モル）、0.5%カールステッド触媒（白金オレフィン化合物錯体）トルエン溶液を0.1g加え、80℃に加温した。次にトリメトキシシラン61g（0.5モル）を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、150℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記化学式（9）で示される、目的物11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステルを得た（収量212g、収率91%）。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.82 (s, 9H), 2.18 (t, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.08 (brs, 14H), 0.

7.8 (t, 2H), 0.28 (s, 9H)

[化36]

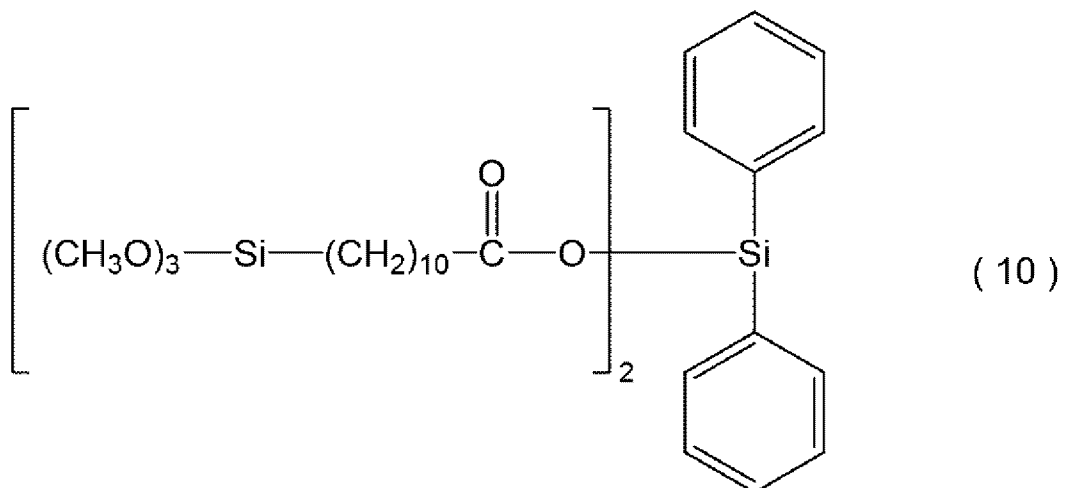


[0057] [合成実施例2]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例2で得られたビス(10-ウンデシレン酸)ジフェニルシリルエステルを25g(0.045mol)、0.5%カールステッド触媒(白金オレフィン化合物錯体)トルエン溶液を0.05g加え、80℃に加温した。次にトリメトキシシラン15g(0.12mol)を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、150℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記化学式(10)で示される、目的物ビス(11-トリメトキシシリルウンデカン酸)ジフェニルシリルエステルを得た(収量39g、収率93%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 (m, 10H), 3.82 (s, 18H), 2.18 (t, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.08 (brs, 28H), 0.78 (t, 4H), 0.28 (s, 18H)

[化37]

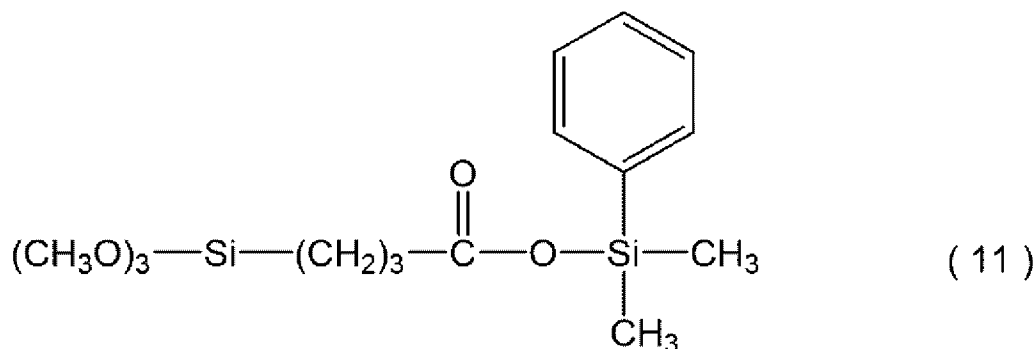


## [0058] [合成実施例3]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例3で得られた3-ブテン酸フェニルジメチルシリルエステルを66g(0.3モル)、0.5%カールステッド触媒(白金オレフィン化合物錯体)トルエン溶液を0.05g加え、80℃に加温した。次にトリメトキシシラン36g(0.3モル)を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、100℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記化学式(11)で示される、目的物4-トリメトキシシリルブタン酸フェニルジメチルシリルエステルを得た(収量79g、収率91%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.18 (m, 10H), 3.82 (s, 9H), 2.26 (t, 2H), 1.86 (m, 2H), 0.78 (t, 2H), 0.31 (s, 6H)

[化38]



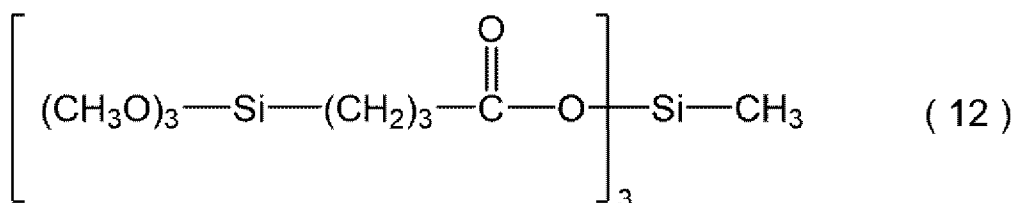
## [0059] [合成実施例4]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例4で得られたトリス(3-ブテン酸)メチルシリルエステルを29g(0.1モル)、0.5%カールステッド触媒(白金オレフィン化合物錯体)トルエン溶液を0.05g加え、80℃に加温した。次にトリメトキシシラン36g(0.3モル)を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、150℃、300Paで未反応物を除去することにより、

下記化学式（12）で示される、目的物トリス（4-トリメトキシシリルブテン酸）メチルシリルエステルを得た（収量60g、収率93%）。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.82 (s, 27H), 2.26 (t, 6H), 1.86 (m, 6H), 0.78 (t, 6H), 0.29 (s, 3H)

[化39]

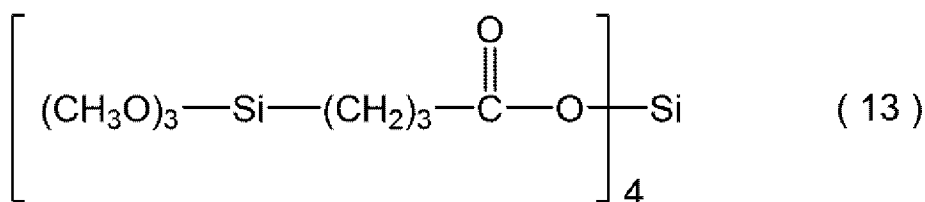


[0060] [合成実施例5]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例5で得られたテトラ（3-ブテン酸）シリルエステルを36g（0.1mol）、0.5%カールステッド触媒（白金オレフィン化合物錯体）トルエン溶液を0.05g加え、80℃に加温した。次にトリメトキシシラン48g（0.4mol）を温度範囲が80～100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、150℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記化学式（13）で示される、目的物のテトラ（4-トリメトキシシリルブタン酸）シリルエステルを得た（収量75g、収率90%）。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.82 (s, 36H), 2.26 (t, 8H), 1.86 (m, 8H), 0.78 (t, 8H)

[化40]

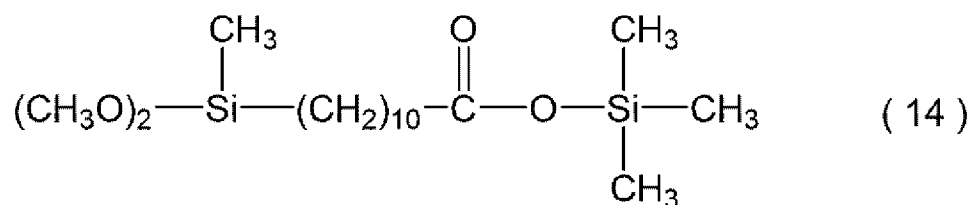


[0061] [合成実施例6]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例1で得られた10-ウンデシレン酸トリメチルシリルエステルを128g(0.5モル)、0.5%カールステッド触媒(白金オレフィン化合物錯体)トルエン溶液を0.1g加え、80℃に加温した。次にメチルジメトキシシラン53g(0.5モル)を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、150℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記化学式(14)で示される、目的物11-メチルジメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステルを得た(収量196g、収率94%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.82 (s, 6H), 2.18 (t, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.08 (brs, 14H), 0.78 (t, 2H), 0.38 (s, 3H), 0.28 (s, 9H)

[化41]

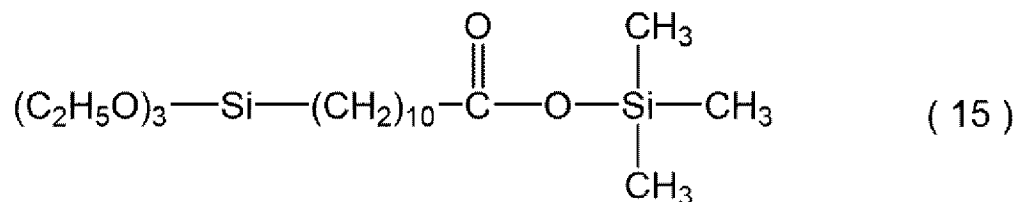


[0062] [合成実施例7]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例1で得られた10-ウンデシレン酸トリメチルシリルエステルを128g(0.5モル)、0.5%カールステッド触媒(白金オレフィン化合物錯体)トルエン溶液を0.1g加え、80℃に加温した。次にトリエトキシシラン82g(0.5モル)を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、150℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記化学式(15)で示される、目的物11-トリエトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステルを得た(収量219g、収率92%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.92 (q, 6H), 2.18 (t, 2H), 1.89 (t, 9H), 1.51 (m, 2H), 1.08 (brs, 14H), 0.78 (t, 2H), 0.28 (s, 9H)

[化42]

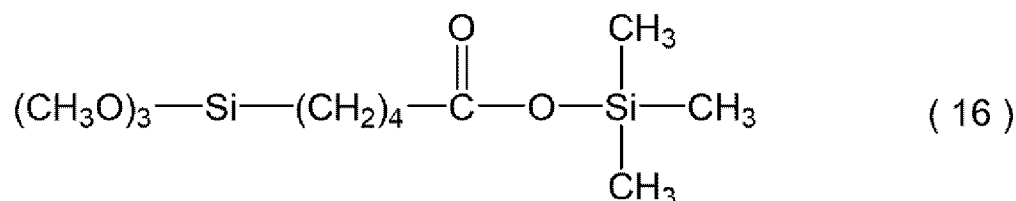


[0063] [合成参考例1]

還流管、滴下ロート、攪拌機、温度計を備えた容量500mlのセパラブルフラスコに、合成例6で得られた3-ブテン酸トリメチルシリルエステルを79g(0.5モル)、0.5%カールステッド触媒(白金オレフィン化合物錯体)を0.1g加え、80℃に加温した。次にトリメトキシシラン61g(0.5モル)を温度範囲が80~100℃になるよう調整しながら、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で8時間反応させたのち、130℃、300Paで未反応物を除去することにより、下記式(16)で示される、目的物4-トリメトキシシリルブタン酸トリメチルシリルエステルを得た(収量124g、収率89%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.82 (s, 9H), 2.26 (t, 2H), 1.86 (m, 2H), 0.78 (t, 2H), 0.28 (s, 9H)

[化43]



[0064] 以下に、本発明の有機ケイ素化合物を用いたオルガノポリシロキサン組成物の調製例(実施例)を示す。

[0065] [実施例1]

(A成分) 粘度20,000 mPa・sの分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基(シラノール基)で封鎖されたジメチルポリシロキサン100部と、表面をパラフィンで処理した(D成分)重質炭酸カルシウム100部を均一に混合し、これに(B成分)ビニルトリブタノキシムシラン9部、ジブチル錫ジラウレート0.6部、及び(C成分)合成実施例1で得られた11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部を加え、湿気遮断下で均一になるまで混合して組成物1を調製した。

[0066] [実施例2]

実施例1において、(C成分)11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部の代わりに、(C成分)合成実施例2で得られたビス(11-トリメトキシシリルウンデカン酸)ジフェニルシリルエステル1部を用いた以外は同様に組成物2を調製した。

[0067] [実施例3]

実施例1において、(C成分)11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部の代わりに、(C成分)合成実施例3で得られた4-トリメトキシシリルブタン酸フェニルジメチルシリルエステル1部を用いた以外は同様に組成物3を調製した。

[0068] [実施例4]

実施例1において、(C成分)11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部の代わりに、(C成分)合成実施例4で得られたトリス(4-トリメトキシシリルブタン酸)メチルシリルエステル1部を用いた以外は同様に組成物4を調製した。

[0069] [実施例5]

実施例1において、(C成分)11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部の代わりに、(C成分)合成実施例5で得られたテトラ(4-トリメトキシシリルブタン酸)シリルエステル1部を用いた以外は同様に組成物5を調製した。

[0070] [実施例6]

実施例1において、(C成分) 11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部の代わりに、(C成分) 合成実施例6で得られた11-メチルジメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部を用いた以外は同様に組成物6を調製した。

[0071] [実施例7]

実施例1において、(C成分) 11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部の代わりに、(C成分) 合成実施例7で得られた11-トリエトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1部を用いた以外は同様に組成物7を調製した。

[0072] [比較例1]

実施例1において、(C成分) 11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステルの代わりに、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン1部を用いた以外は同様に組成物8を調製した。

[0073] [比較例2]

実施例1において、(C成分) 11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステルの代わりに、3-アミノプロピルトリメトキシシラン1部を用いた以外は同様に組成物9を調製した。

[0074] 次に、上記実施例1～7及び比較例1、2で調製された調製直後の各組成物を、幅25mm、長さ50mmのマグネシウム合金板(AZ-91D)を用いて接着面積2.5mm<sup>2</sup>、接着厚さ1mmのせん断接着試験体を作製した。23℃、50%RHで7日間養生した後、せん断接着力と凝集破壊率をJISK 6249に規定する方法に準じて測定し、凝集破壊率を比較した。結果を表1に示す。

[0075]

[表1]

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
AZ-91D せん断接着力	MPa	1.1	1.1	1.2	1.0	1.1	1.0	1.0	0.4	0.3
凝集破壊率	%	100	100	100	100	100	100	100	0	0

[0076] 本発明の有機ケイ素化合物は、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物（シリコーンゴム組成物）中に配合することによって、該組成物の硬化物であるシリコーンゴム硬化物に対して難接着材料であるマグネシウム合金への優れた接着性を付与することが分かった。一方で、従来から汎用されているアミン系接着助剤ではマグネシウム合金接着は達成できなかった。よって、本発明の有機ケイ素化合物は、室温硬化性のオルガノポリシロキサン組成物に添加することで、従来の接着助剤と比較してより優れた接着性を付与することができる。

[0077] 以下に、本発明のオルガノポリシロキサン組成物の調製例（実施例）を示す。

[0078] [実施例8]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン100質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、（C成分）合成参考例1で得られた4-トリメトキシシリルブタン酸トリメチルシリルエステル1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物10を得た。

[0079] [実施例9]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン100質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品

名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、（C成分）合成実施例1で得られた11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物11を得た。

[0080] [実施例10]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン100質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、（C成分）合成実施例2で得られたビス（11-トリメトキシシリルウンデカン酸）ジフェニルシリルエステル1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物12を得た。

[0081] [実施例11]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン100質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、（C成分）合成実施例1で得られた11-トリメトキシシリルウンデカン酸トリメチルシリルエステル1質量部、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-9103P、信越化学工業社製）1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物13を得た。

[0082] [比較例3]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン10

0質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、3-アミノプロピルトリメトキシシラン1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物14を得た。

[0083] [比較例4]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン100質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、アリルコハク酸無水物シラン（製品名；X-31-967C、信越化学工業社製）1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物15を得た。

[0084] [比較例5]

（A成分）粘度が5,000 mPa・sで、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖されたジメチルポリシロキサン100質量部に、表面を脂肪酸で処理した（D成分）重質炭酸カルシウム（製品名；MCコートP-20、丸尾カルシウム製）100質量部を加えて混合機で混合した後、（B成分）ビニルトリブタノキシムシラン10質量部、ジオクチルスズジラウレート0.1質量部、合成例6で得られた3-ブテン酸トリメチルシリルエステル1質量部を加えて減圧下で完全に混合し、組成物16を得た。

[0085] これら実施例8～11及び比較例3～5で調製された調製直後の各組成物を2mmの型枠に流し込み、23℃、50%RHで7日間養生して2mm厚のゴムシートを得た。JIS K6249に準じて2mm厚シートより、ゴム物性（硬さ、切断時伸び、引張り強度）を測定した。

また、これら実施例8～11及び比較例3～5で調製された調製直後の各

組成物を、幅25mm、長さ50mmのマグネシウム合金板（AZ-91D）を用いて接着面積2.5mm<sup>2</sup>、接着厚さ1mmのせん断接着試験体を作製した。23℃、50%RHで7日間養生した後、せん断接着力と凝集破壊率をJIS K6249に規定する方法に準じて測定し、凝集破壊率を比較した。

[0086] また、耐薬品性（耐CVTF性）能を確認するため、得られた硬化後のシリコンゴムシート及びせん断接着試験体をCVTFオイル〔商品名：ULTRA Honda Multi Matic Fluid〕に浸漬し、150℃にて7日間劣化させて、その後製造初期と同様の試験を行うことで、耐薬品性の確認試験を行った。

[0087] 以上の結果を表2に示す。

[0088] [表2]

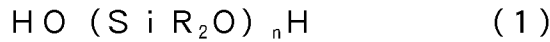
		単位	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4	比較例 5
製造初期	硬さ(Type:A)	—	59	58	58	60	62	59	56
	切断時伸び	%	260	270	260	320	240	280	360
	引張り強度	MPa	1.7	1.7	1.6	1.8	1.9	1.7	1.9
	AZ-91D せん断接着力	MPa	1.5	1.6	1.4	1.5	0.6	1.4	0.3
	凝集破壊率	%	100	100	100	100	0	100	0
耐薬品性	硬さ(Type:A)	—	13	15	16	14	6	13	20
	切断時伸び	%	250	310	240	280	410	310	280
	引張り強度	MPa	0.9	1.1	1.0	1.0	0.5	0.9	1.4
	AZ-91D せん断接着力	MPa	0.7	0.8	0.7	0.9	0.1	0.2	0.1
	凝集破壊率	%	70	100	100	100	0	0	0

[0089] 本発明のカルボン酸シリルエステル基含有シランカップリング剤を有する、実施例8～11の組成物においては、製造初期、耐薬品試験後いずれもAZ-91Dに対して高い接着性を有していることが分かる。一方で、汎用のアミン系シランカップリング剤を使用した比較例3の組成物では、AZ-91Dに対して全く接着性（凝集破壊）が発現せず、耐薬品性も悪化した。アリルコハク酸無水物シランカップリング剤を使用した比較例4の組成物では、製造初期は良好な接着性を有するものの、耐薬品試験後はAZ-91Dか

ら剥離してしまった。また、加水分解性アルコキシシランを分子中に含まない、カルボン酸シリルエステル化合物単体を使用した比較例5の組成物では、やはり接着性の発現は見られなかった。以上の結果から、本発明の組成物は、製造初期、耐薬品試験後のいずれもマグネシウム合金への高い接着性を有することが示された。

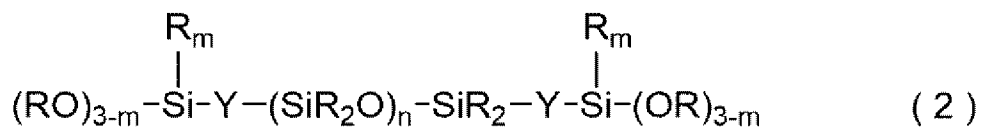
## 請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式 (1) 及び/又は (2) で示されるオルガノポリシロキサン：100質量部、



(式中、Rは同一又は異種の炭素数1～10の非置換もしくはハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、nは10以上の整数である。)

[化1]

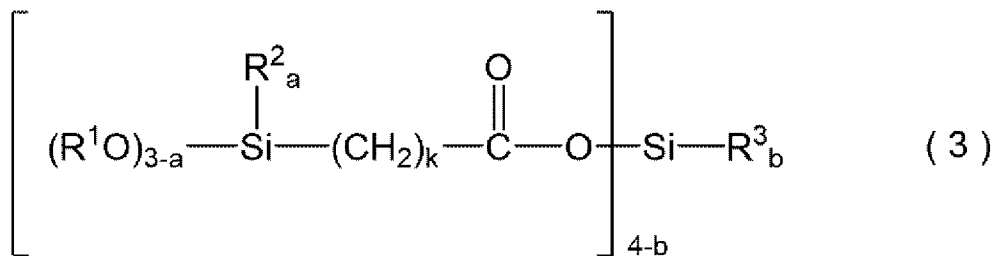


(式中、R及びnは上記の通りであり、Yは酸素原子又は炭素数2～5のアルキレン基であり、mは独立に0又は1である。)

(B) 一分子中にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を少なくとも3個有する、(A)成分及び(C)成分以外の有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物：0.1～50質量部、

(C) 下記一般式 (3) で示されるシランカップリング剤：0.1～15質量部

[化2]



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一又は異種の炭素数1～10の一価炭化水素基であり、kは3～14の整数であり、aは0～2の整数であり、bは0～3の整数である。)

を含有してなるオルガノポリシロキサン組成物。

[請求項2] (B)成分が、下記一般式 (4) で示される加水分解性オルガノシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物である請求項1に記載

のオルガノポリシロキサン組成物。



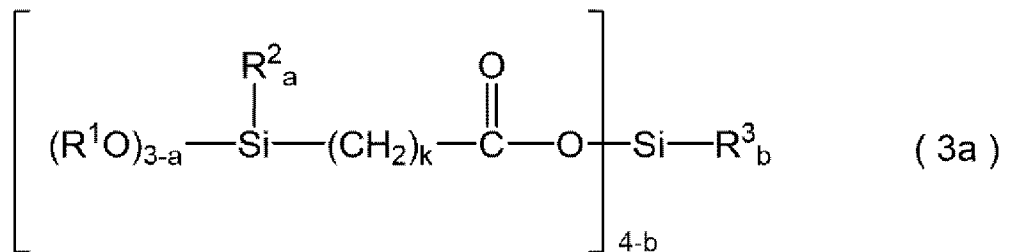
(式中、 $R^4$ は一価炭化水素基であり、 $R^5$ は加水分解性基である。 $c$ は0又は1である。)

[請求項3] さらに、(D)成分として少なくとも1種の充填剤を(A)成分100質量部に対して1~500質量部含有してなる請求項1又は2に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

[請求項4] マグネシウム合金接着用である請求項1~3のいずれか1項に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

[請求項5] 下記一般式(3a)で示される有機ケイ素化合物。

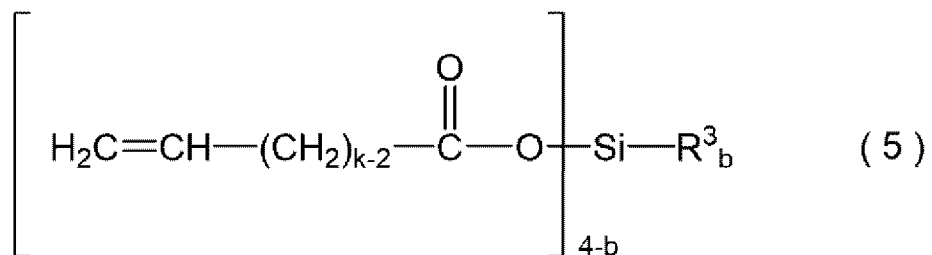
[化3]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一又は異種の炭素数1~10の一価炭化水素基であり、 $k$ は3~14の整数であり、 $a$ は0~2の整数であり、 $b$ は0~3の整数である。但し、 $R^3$ が脂肪族飽和一価炭化水素基であり、かつ $b=3$ の場合、 $k$ は6~14の整数である。)

[請求項6] 下記一般式(5)

[化4]

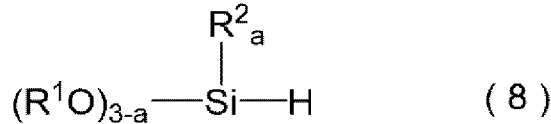


(式中、 $R^3$ は同一又は異種の炭素数1~10の一価炭化水素基であり、 $b$ は0~3の整数であり、 $k$ は3~14の整数であり、但し、 $R$

<sup>3</sup>が脂肪族飽和一価炭化水素基であり、かつ  $b = 3$  の場合、 $k$  は 6 ~ 14 の整数である。)

で表される末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸シリルエステル化合物と、下記一般式 (8)

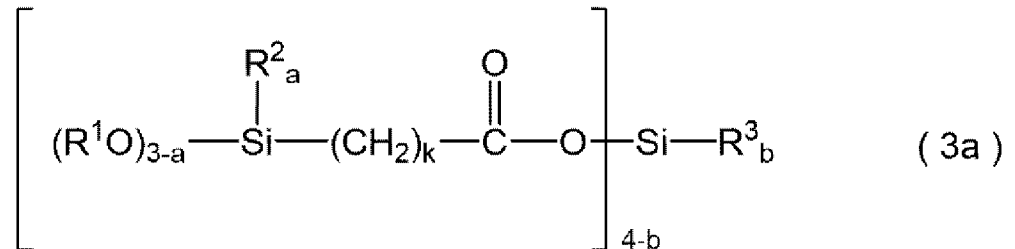
[化5]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一又は異種の炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、 $a$  は 0 ~ 2 の整数である。)

で表されるアルコキシシランとを反応させる工程を含有する下記一般式 (3a)

[化6]



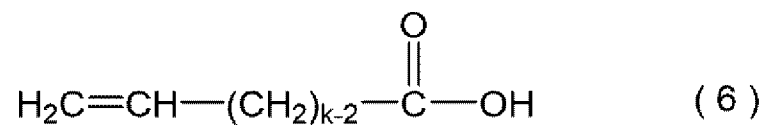
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $k$  は上記と同じである。但し、 $R^3$  が脂肪族飽和一価炭化水素基であり、かつ  $b = 3$  の場合、 $k$  は 6 ~ 14 の整数である。)

で示される有機ケイ素化合物の製造方法。

[請求項7]

上記一般式 (5) で表される末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸シリルエステル化合物が、下記一般式 (6)

[化7]

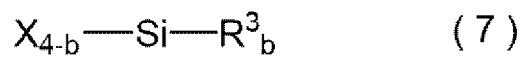


(式中、 $k$  は上記と同じである。)

で表される末端に脂肪族不飽和基を有するカルボン酸と、下記一般式

(7)

[化8]



(式中、 $R^3$ 、 $b$ は上記と同じであり、 $X$ はハロゲン原子を示す。)

で表されるハロシランとを反応させて得られるものである請求項6に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/037526

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L83/06(2006.01) i, C08K5/5419(2006.01) i, C07F7/18(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)

Int. Cl. C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C08K3/00-13/08, C07F7/02-7/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X	US 5405766 A (KALLURY, Krishna M. R. et al.) 11	5-7
Y	April 1995, claims, fig. 1, column 15, paragraph	6-7
A	incl. line no. 35	1-4
X	阿部博一ほか, 液晶基を介した生理活性ペプチド配向固定化表面の	5-6
Y	構築, 生体材料, 1997, vol. 15, no. 3, pp. 113-120,	6-7
A	ISSN 0910-304X, in particular, formula (4) in fig. 3, non-official translation (ABE, Hirokazu et al. Construction of Bioactive Peptide Orientation-Immobilized Surfaces with Interposed Liquid Crystal Substrates. Journal of Japanese Society for Biomaterials.)	1-4



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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30.11.2018

Date of mailing of the international search report

18.12.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/037526

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANNIS, D. Allen et al., Polymer-supported chiral	5-6
Y	Co(salen) complexes: synthetic applications and	6-7
A	mechanistic investigations in the hydrolytic kinetic resolution of terminal epoxides, Journal of the American Chemical Society, 1999, vol. 121, no. 17, pp. 4147-4154, ISSN 0002-7863, in particular, uppermost of fig. 10	1-4
X	JP 6-220313 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 09	5
Y	August 1994, claims, paragraph [0016], examples (Family: none)	6-7, 1-4
X	PETRUNIN, M. A, et al., Interphase interactions in	5
Y	the metal-siloxane anticorrosion coating system, Zashchita Metallov, 1990, vol. 26, no. 5, pp. 759- 765, ISSN 0044-1856, in particular, p. 763, [DES] of table 1	6-7, 1-4
Y	SEVERNYI, V. V. et al., Effect of coupling agents	1-4
A	on the adhesion properties of compositions based on siloxane rubbers of cold vulcanization, Kauchuk i Rezina, 1976, vol. 11, pp. 12-15, ISSN 0022- 9466, in particular, table of page 13	5-7
Y	JP 2005-298558 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27	1-4
A	October 2005, claims, paragraph [0018] & US 2005/0228091 A1, claims, paragraph [0033] & EP 1584648 A1	5-7
A	JP 2-282389 A (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.) 19	1-7
	November 1990 (Family: none)	
A	JP 2005-97173 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 14	1-7
	April 2005 & US 2005/0070729 A1	
P, A	JP 2018-70480 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10	1-7
	May 2018 (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L83/06(2006.01)i, C08K5/5419(2006.01)i, C07F7/18(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. C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C08K3/00-13/08, C07F7/02-7/21

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y A	US 5405766 A (KALLURY, Krishna M. R. et al.) 1995.04.11, 特許請求の範囲, [FIG. 1], 第15欄の行番号[35]付近 & CA 2064683 A1	5-7 6-7 1-4
X Y A	阿部博一ほか, 液晶基を介した生理活性ペプチド配向固定化表面の構築, 生体材料, 1997, 第15巻, 第3号, p.113-120, ISSN 0910-304X, 特 に[Fig. 3]の式(4)	5-6 6-7 1-4

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
30.11.2018

国際調査報告の発送日  
18.12.2018

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)	4 J	9 4 5 6
前田 孝泰		
電話番号 03-3581-1101 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	ANNIS, D. Allen et al.,	5-6
Y	Polymer-supported chiral Co(salen) complexes: synthetic	6-7
A	applications and mechanistic investigations in the hydrolytic kinetic resolution of terminal epoxides, Journal of the American Chemical Society, 1999, Vol.121, No.17, p.4147-4154, ISSN 0002-7863, 特に[Figure 10.]の最上段	1-4
X	JP 6-220313 A (積水化学工業株式会社) 1994.08.09, 特許請求の範	5
Y	囲, [0016], 実施例欄 (ファミリーなし)	6-7, 1-4
X	PETRUNIN, M. A. et al.,	5
Y	Interphase interactions in the metal-siloxane anticorrosion coating system, Zashchita Metallov, 1990, Vol.26, No.5, p.759-765, ISSN 0044-1856, 特に第763頁及び[表1]の[DES]	6-7, 1-4
Y	SEVERNYI, V. V. et al.,	1-4
A	Effect of coupling agents on the adhesion properties of compositions based on siloxane rubbers of cold vulcanization, Kauchuk i Rezina, 1976, Vol.11, p.12-15, ISSN 0022-9466, 特 に第13頁の表	5-7
Y	JP 2005-298558 A (信越化学工業株式会社) 2005.10.27, 特許請求	1-4
A	の範囲, [0018] & US 2005/0228091 A1, claims, [0033] & EP 1584648 A1	5-7
A	JP 2-282389 A (東芝シリコン株式会社) 1990.11.19 (ファミリー なし)	1-7
A	JP 2005-97173 A (信越化学工業株式会社) 2005.04.14 & US 2005/0070729 A1	1-7
P A	JP 2018-70480 A (信越化学工業株式会社) 2018.05.10 (ファミリー なし)	1-7