

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



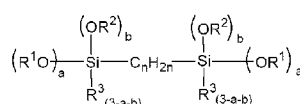
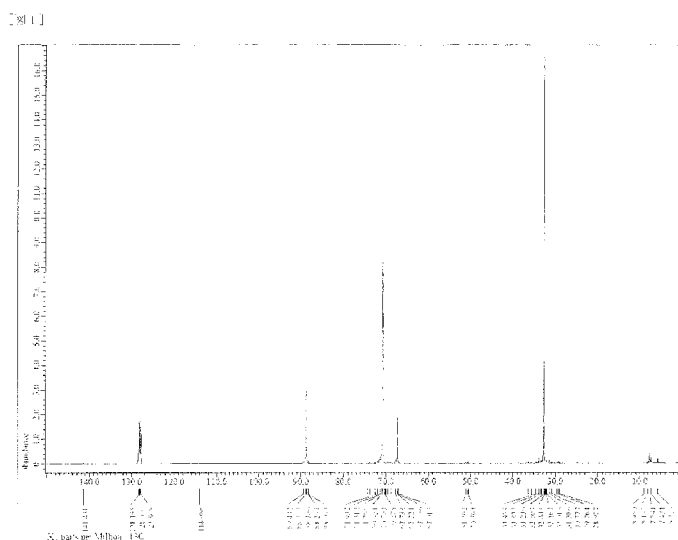
(10) 国際公開番号

WO 2023/190892 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01) C08L 83/07 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013223
- (22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)
- (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 2022-060383 2022年3月31日(31.03.2022) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山▲崎▼ 亮介(YAMAZAKI, Ryosuke); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 米田 裕(KOMEDA, Yutaka); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 央之(ENDO, Hisayuki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 水野 春奈(MIZUNO, Haruna); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: BIS(ALKYNYLOXYSILYL)ALKANE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CURABLE SILICONE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ビス (アルキニル オキシシリル) アルカン、その製造方法、および硬化性シリコン組成物



(57) Abstract: The present invention relates to a bis(alkynyloxysilyl)alkane which is represented by the general formula (in the formula, R¹ independently represents an alkynyl group having 5-12 carbon atoms, R² independently represents an alkyl group having 1-3 carbon atoms or a hydrogen atom, R³ independently represents an alkyl group having 1-3 carbon atoms, a independently represents 1, 2, or 3, b independently represents 0, 1, or 2, and a+b is 2

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

or 3. Here, at least one of b is 1 or 2, and n is an integer of 2-20), is effective as a hydrosilylation reaction inhibitor, has a high boiling point and a low vapor pressure at room temperature, and thus has an excellent affinity for a hydrosilylation reaction curable silicone composition.

(57) 要約: 本発明は、一般式 (式中、 R^1 は独立に炭素数 5 ~ 12 のアルキニル基であり、 R^2 は独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または水素原子であり、 R^3 は独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、a は独立に 1、2、または 3、b は独立に 0、1、または 2、かつ $a + b$ は 2 または 3 であり、但し、少なくとも一方の b は 1 または 2 であり、n は 2 ~ 20 の整数である。) で表され、ヒドロシリル化反応の抑制剤として有効で、沸点が高く、室温での蒸気圧が低く、ヒドロシリル化反応硬化型の硬化性シリコーン組成物に対する親和性が優れるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンに関する。

明 細 書

発明の名称：

ビス（アルキニルオキシシリル）アルカン、その製造方法、および硬化性シリコーン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ビス（アルキニルオキシシリル）アルカン、その製造方法、およびそれを含む硬化性シリコーン組成物に関する。

背景技術

[0002] 脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基とケイ素原子結合水素原子によるヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物には、その硬化性を制御するため、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-シクロヘキサン-1-オール等のアセチレンアルコールを配合することは周知であり、前記組成物の貯蔵中のヒドロシリル化反応を十分に抑制し、加熱により速やかに前記組成物を硬化させるため、前記アセチレンアルコールをシリル化したシラン化合物を配合することや（特許文献1～3）、前記アセチレンアルコールをシロキシ化したオルガノシロキサンを配合することが知られている（特許文献4, 5）。

[0003] しかし、このようなアセチレンアルコールをシリル化したシラン化合物あるいはアセチレンアルコールをシロキシ化したオルガノシロキサンを配合する硬化性シリコーン組成物は、硬化性シリコーン組成物に対する相溶性が乏しいという課題、硬化物に黄変が生じるという課題、また、加熱条件、具体的には、加熱温度、加熱時の減圧の有無、熱風の循環等によって、均一に硬化しなくなるという課題がある。

[0004] 一方、特許文献6には、ビス（アルキニルオキシシリル）アルカンが、また、特許文献7には、これを含有する硬化性シリコーン組成物が開示されている。しかし、特許文献6, 7には、さらにケイ素原子結合のアルコキシ基ま

たは水酸基（シラノール基）を有するビス(アルキニルオキシシリル)アルカンについては記載も示唆もない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭59－133252号公報
 特許文献2：特開昭61－000261号公報
 特許文献3：特開昭64－011160号公報
 特許文献4：特開昭52－093468号公報
 特許文献5：特開昭64－051466号公報
 特許文献6：特開平04－036292号公報
 特許文献7：特開平04－161459号公報

発明の概要

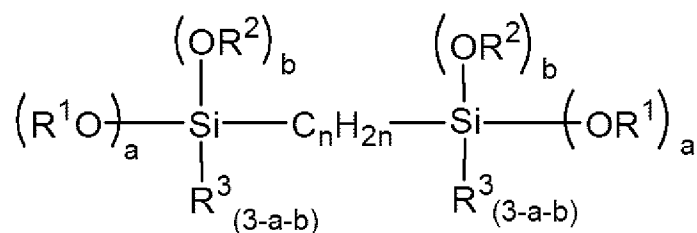
発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、アルカンの両末端にアルキニルオキシシリル基を有し、さらにケイ素原子結合のアルコキシ基または水酸基（シラノール基）を有する新規な化合物であり、ヒドロシリル化反応の抑制剤として有効で、沸点が高く、室温での蒸気圧が低く、ヒドロシリル化反応硬化型の硬化性シリコーン組成物に対する親和性が優れるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを提供する。また、本発明の他の目的は、加熱条件によっても、均一な硬化性を有する硬化性シリコーン組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルkanは、一般式：

[化1]

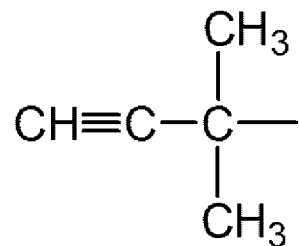


(式中、 R^1 は独立に炭素数5～12のアルキニル基であり、 R^2 は独立に炭素数1～3のアルキル基または水素原子であり、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 a は独立に1、2、または3、 b は独立に0、1、または2、かつ $a+b$ は2または3、但し、少なくとも一方の b は1または2であり、 n は2～20の整数である。)

で表される。

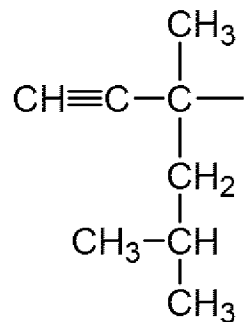
[0008] 上式中、 R^1 は、式：

[化2]



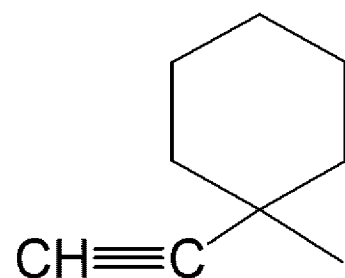
で表されるアルキニル基、式：

[化3]



で表されるアルキニル基、または式：

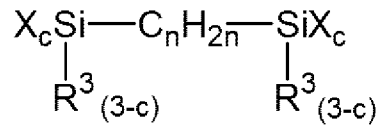
[化4]



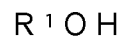
で表されるアルキニル基であることが好ましい。

[0009] また、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの製造方法は、一般式：

[化5]



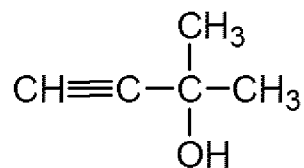
(式中、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 X は独立にハロゲン原子であり、 c は独立に2または3であり、 n は2～20の整数である。)で表されるビス(ハロシリル)アルカンと、式：



(式中、 R^1 は炭素数5～12のアルキニル基である。)で表されるアルキニルアルコールを脱ハロゲン化水素縮合反応させ、次いで、得られた部分縮合反応物に、水または炭素数1～3のアルキルアルコールを反応させることを特徴とする。

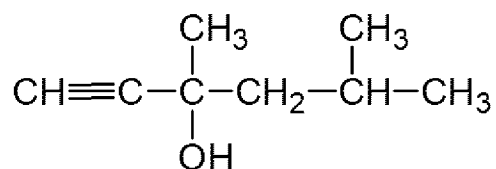
[0010] 上記製造方法において、アルキニルアルコールは、式：

[化6]



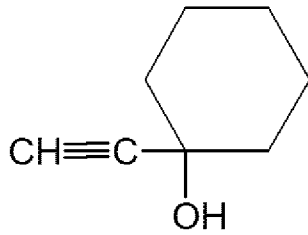
で表されるアルキニルアルコール、式：

[化7]



で表されるアルキニルアルコール、または式：

[化8]



で表されるアルキニルアルコールであることが好ましい。

[0011] また、上記製造方法において、脱ハロゲン化水素縮合反応を、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下で行うことが好ましく、このハロゲン化水素捕捉剤としては、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、またはジアザビスクロウンデセンであることが好ましい。

[0012] 本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、ヒドロシリル化反応抑制剤として好適である。

[0013] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、上記のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを含むことを特徴とし、具体的には、

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(C) 上記のビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、および

(D) ヒドロシリル化反応用触媒

から少なくともなる、硬化性シリコーン組成物である。

発明の効果

[0014] 本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、アルカンの両末端にアルキニルオキシシリル基を有し、さらにケイ素原子結合のアルコキシ基または水酸基(シラノール基)を有する新規な化合物であり、ヒドロシリル化反応の抑制剤として有効で、沸点が高く、室温での蒸気圧が低く、ヒドロシリル化反応硬化型の硬化性シリコーン組成物に対する親和性が優れるという特徴がある。また、本発明の硬化性シリコーン組成物は、加熱条件によって

も、均一な硬化性を有するという特徴がある。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{13}C -NMRチャート。

[図2]実施例1で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{29}Si -NMRチャート。

[図3]実施例2で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{13}C -NMRチャート。

[図4]実施例2で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{29}Si -NMRチャート。

[図5]実施例3で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{13}C -NMRチャート。

[図6]実施例3で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{29}Si -NMRチャート。

[図7]実施例4で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{13}C -NMRチャート。

[図8]実施例4で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの ^{29}Si -NMRチャート。

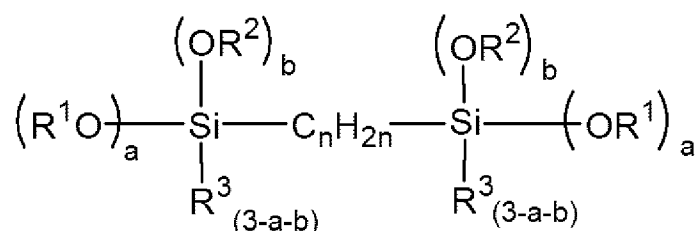
発明を実施するための形態

[0016] <ビス(アルキニルオキシシリル)アルカン>

初めに、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを詳細に説明する。

本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

[化9]

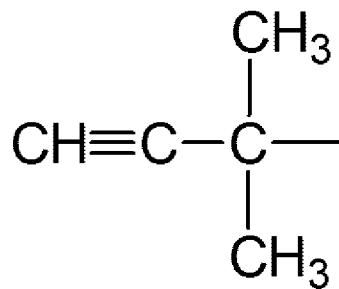


で表される。

- [0017] 式中、 R^1 は独立に炭素数5～12のアルキニル基であり、式： C_mH_{2m-3} （式中、 m は5～12の整数である。）で表される直鎖状または分岐鎖状のアルキニル基、あるいは式： C_mH_{2m-5} （式中、 m は前記と同じである。）で表される環状構造を含むアルキニル基が例示され、好ましくは、分岐鎖状のアルキニル基、または環状構造を含むアルキニル基である。

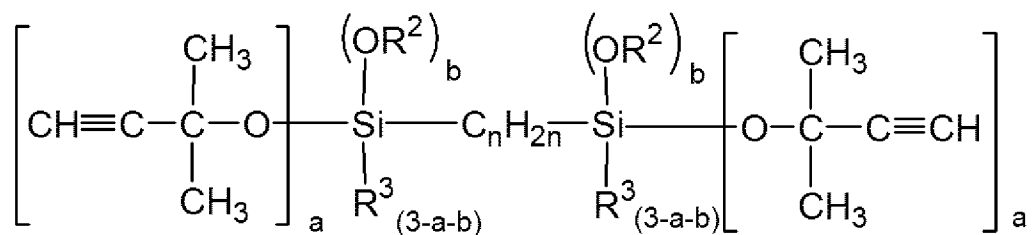
- [0018] 具体的には、 R^1 が、式：

[化10]



で表される分岐鎖状のアルキニル基である場合、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

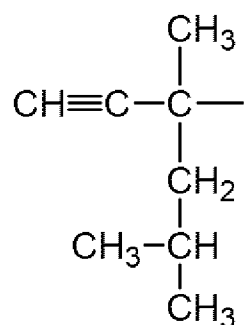
[化11]



で表される。

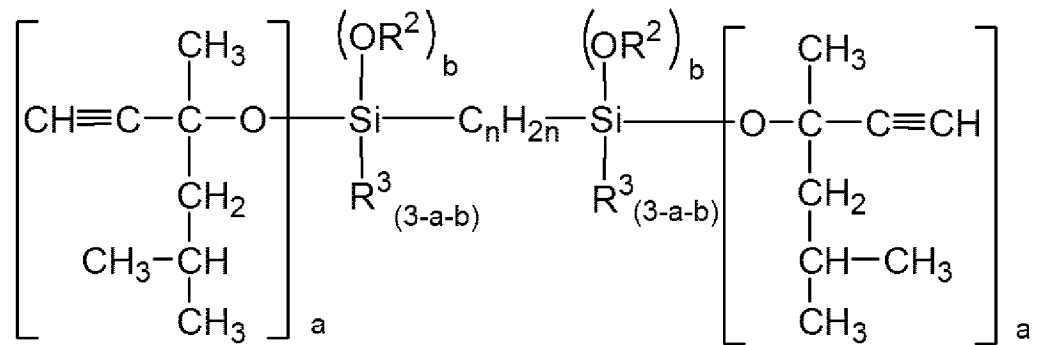
- [0019] また、 R^1 が、式：

[化12]



で表される分岐鎖状のアルキニル基である場合、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

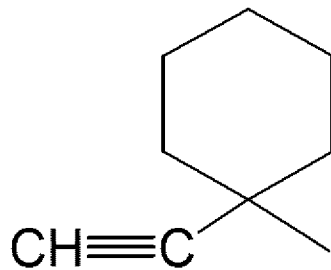
[化13]



で表される。

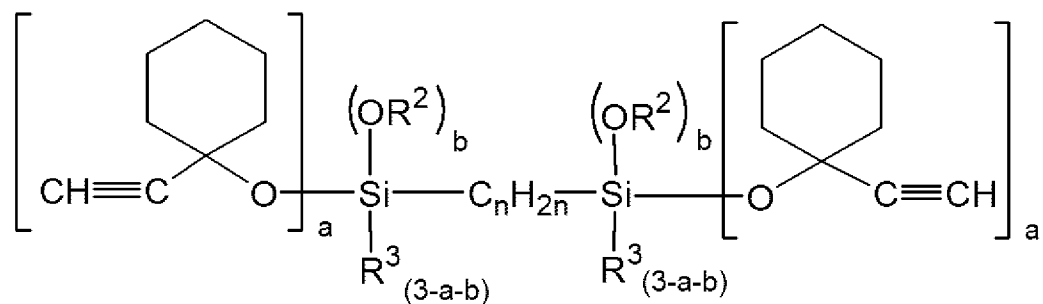
[0020] また、 R^1 が、式：

[化14]



で表される分岐鎖状のアルキニル基である場合、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

[化15]



で表される。

[0021] また、上式中、 R^2 は独立に炭素数1～3のアルキル基または水素原子であり、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ

、好ましくは、メチル基である。

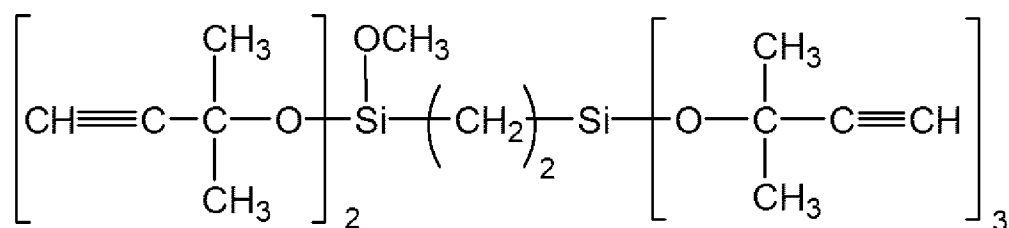
[0022] また、上式中、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、好ましくは、メチル基である。

[0023] また、上式中、 a は独立に、分子鎖末端のケイ素原子に結合するアルキニルオキシ基の結合数を示す、1、2、または3である。また、上式中、 b は独立に、分子鎖末端のケイ素原子に結合するアルコキシ基または水酸基（シラノール基）の結合数を示す、0、1、または2である。なお、上式中、 $a + b$ は2または3であり、少なくとも一方の b は1または2である。これは、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、分子鎖末端に少なくとも1個または2個のケイ素原子結合のアルコキシ基または水酸基（シラノール基）を有するので、これを硬化性シリコーン組成物に配合した場合に、その接着性を向上することができるからである。また、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、ヒドロシリル化反応型の硬化性シリコーン組成物におけるヒドロシリル化反応抑制剤として好適であることから、一分子中に少なくとも4個のアルキニルオキシ基を有することが好ましい。

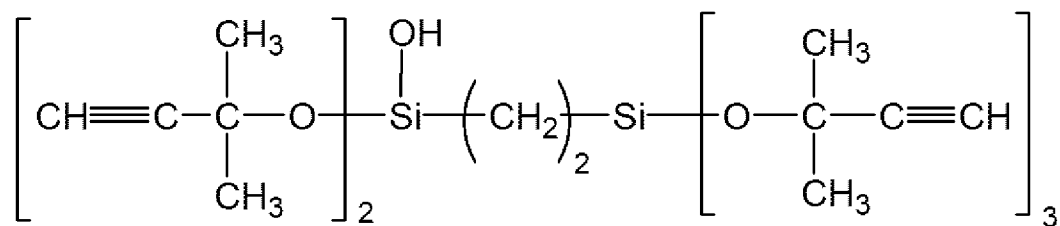
[0024] また、上式中の n は2～20の整数であり、好ましくは、6～20の整数、あるいは、6～10の整数である。これは、 n の値が上記範囲の下限以上であると、これをシリコーン組成物に配合した場合に、その透明性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、これをヒドロシリル化反応硬化型の硬化性シリコーン組成物に少量配合しても、十分にヒドロシリル化反応を抑制することができるからである。

[0025] このような本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンとしては、下記式で表される化合物が例示される。

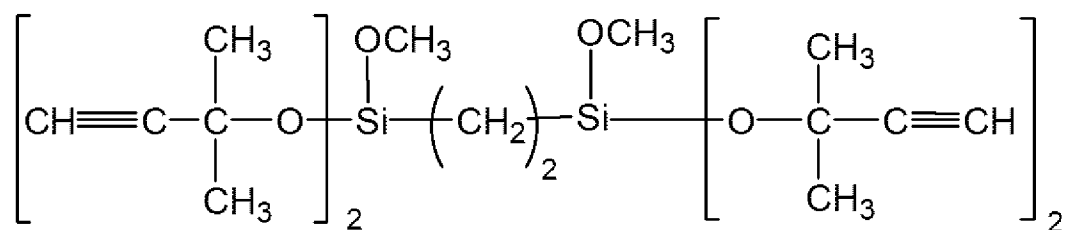
[化16]



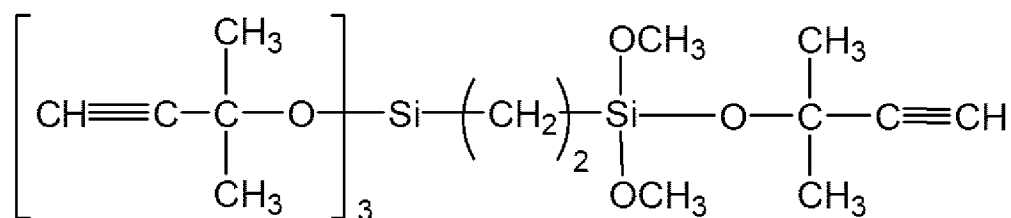
[化17]



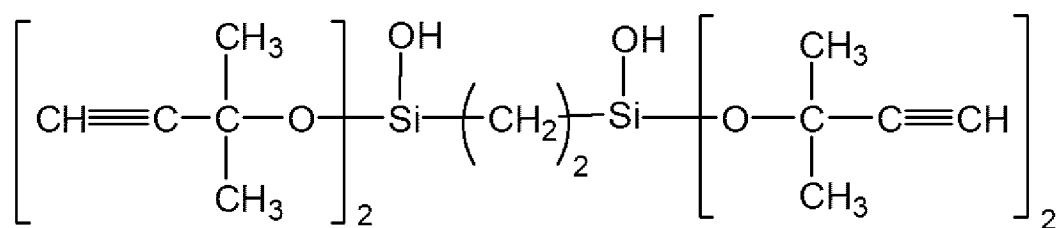
[化18]



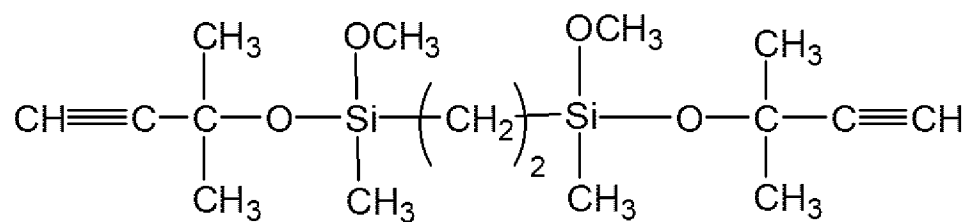
[化19]



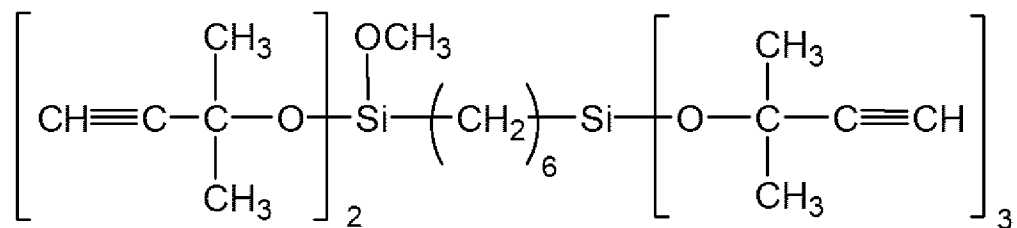
[化20]



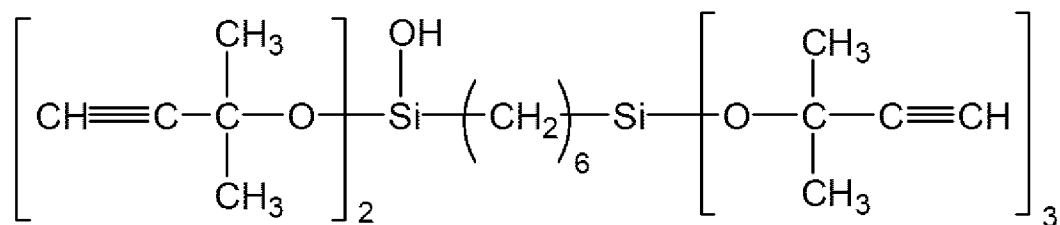
[化21]



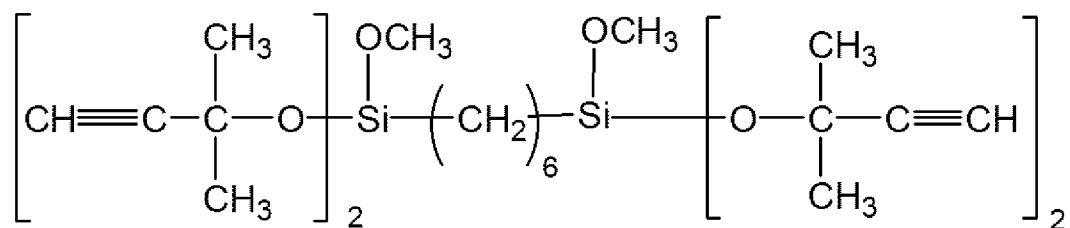
[化22]



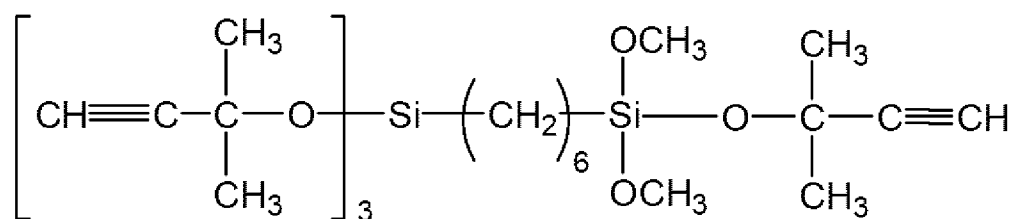
[化23]



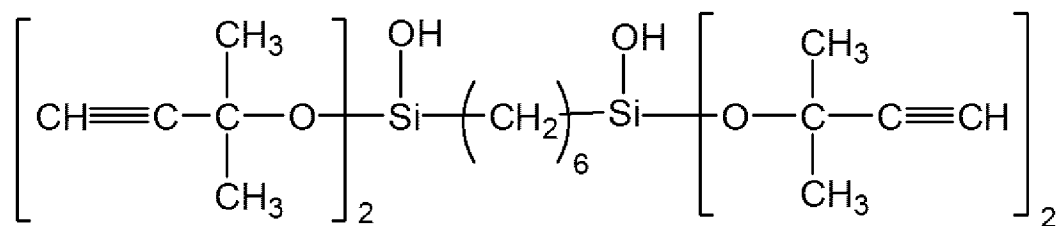
[化24]



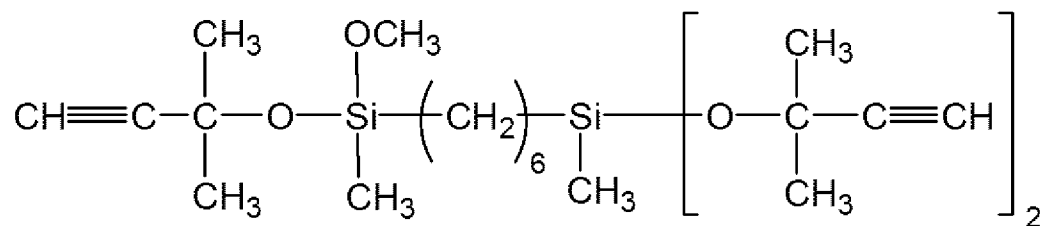
[化25]



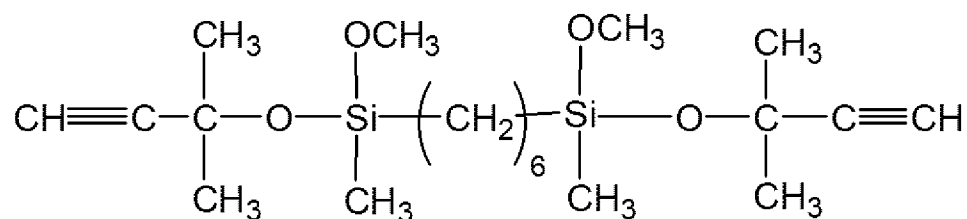
[化26]



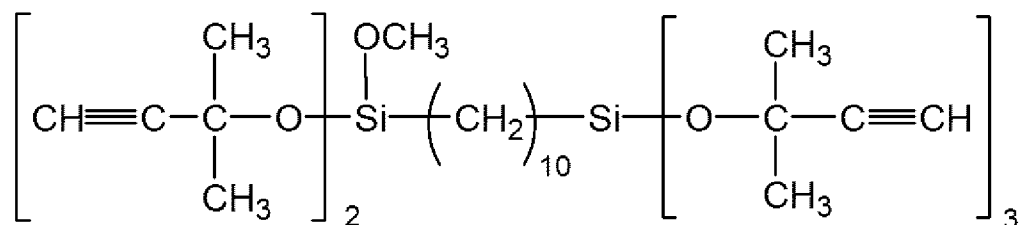
[化27]



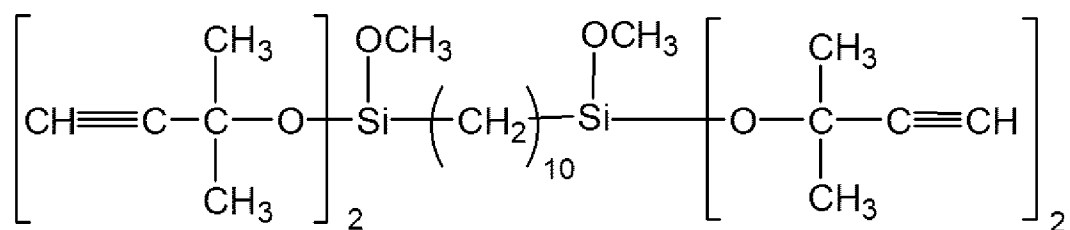
[化28]



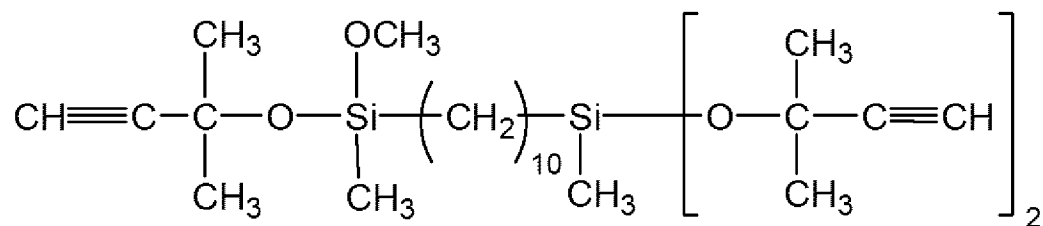
[化29]



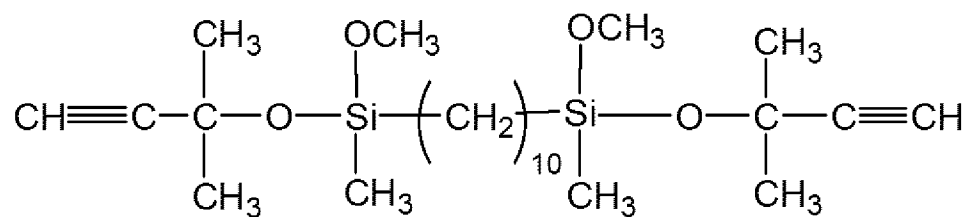
[化30]



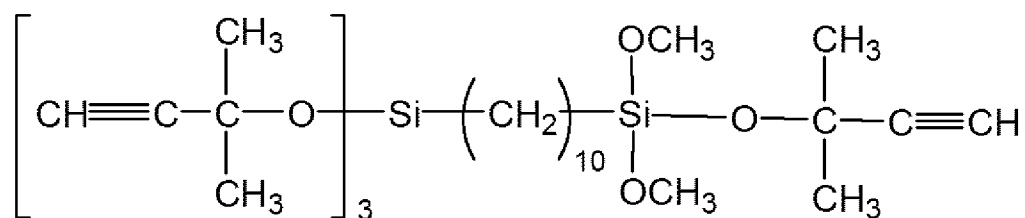
[化31]



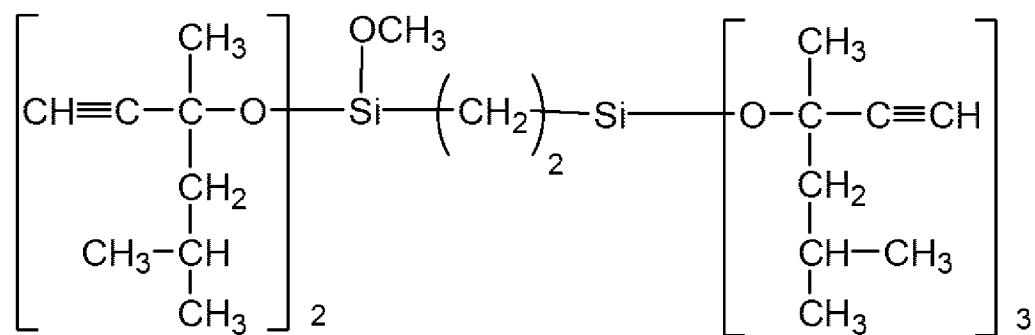
[化32]



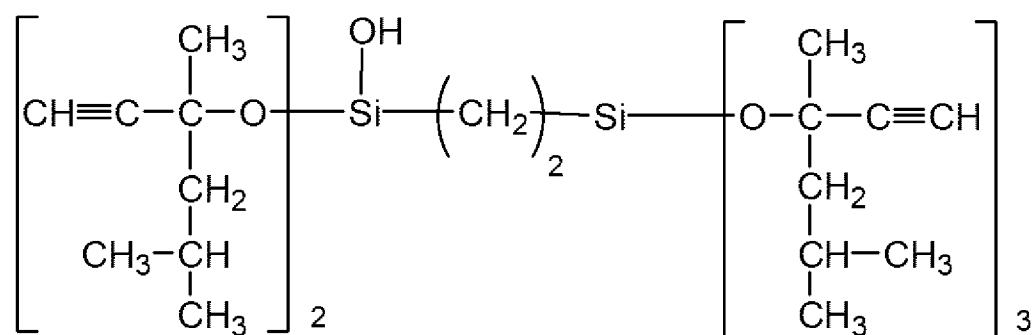
[化33]



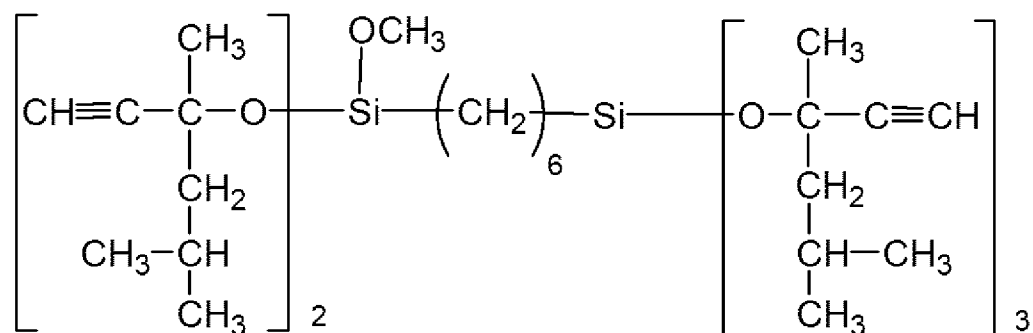
[化34]



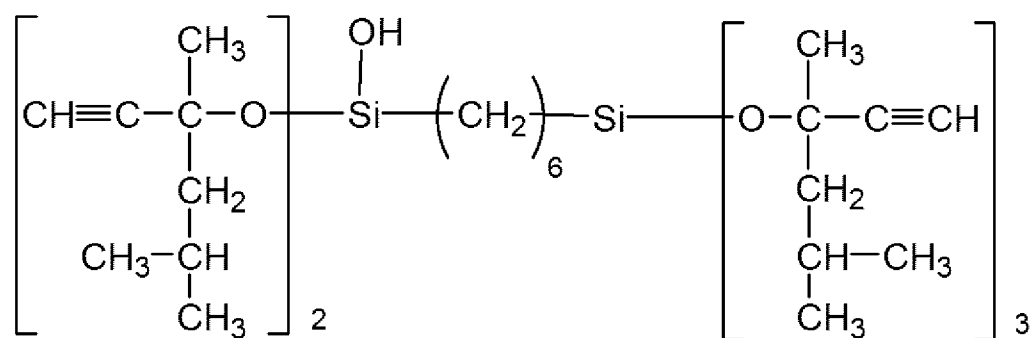
[化35]



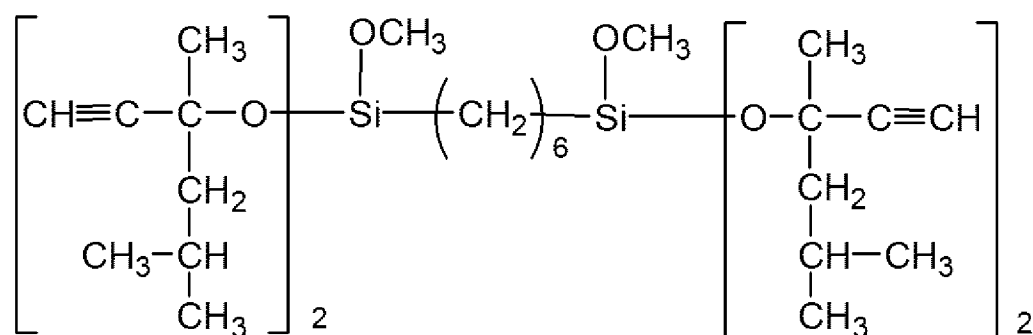
[化36]



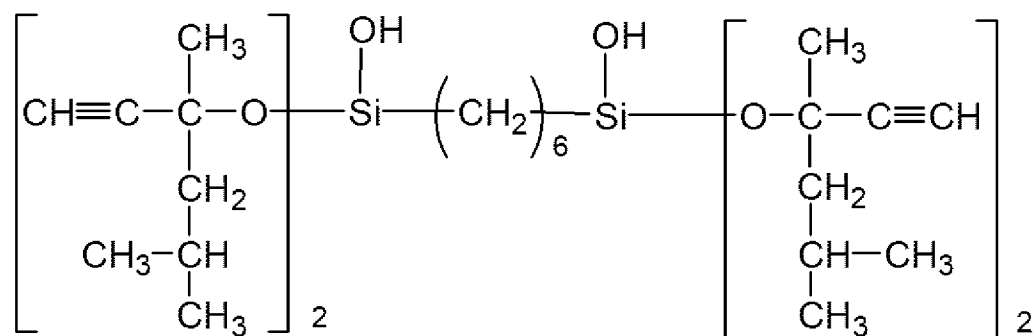
[化37]



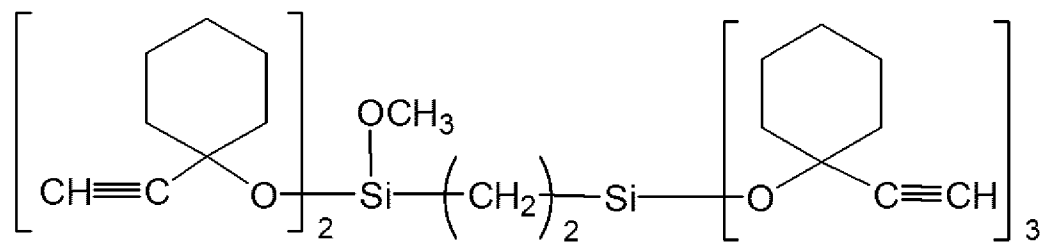
[化38]



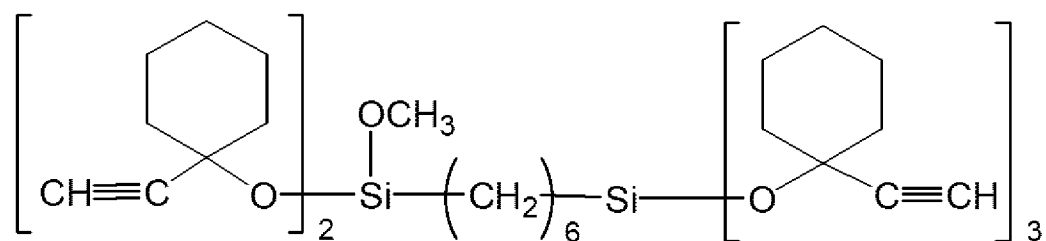
[化39]



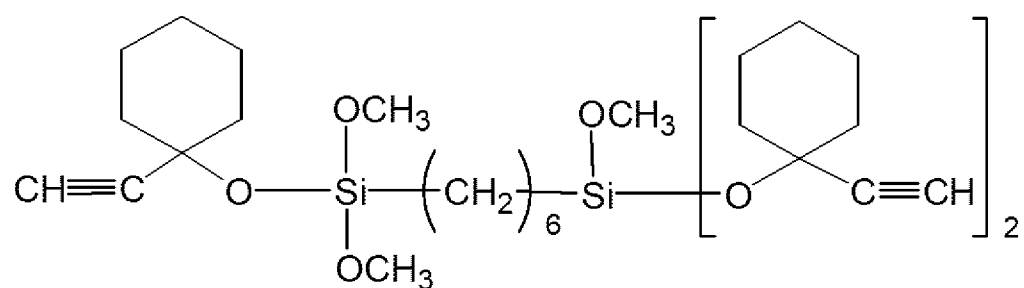
[化40]



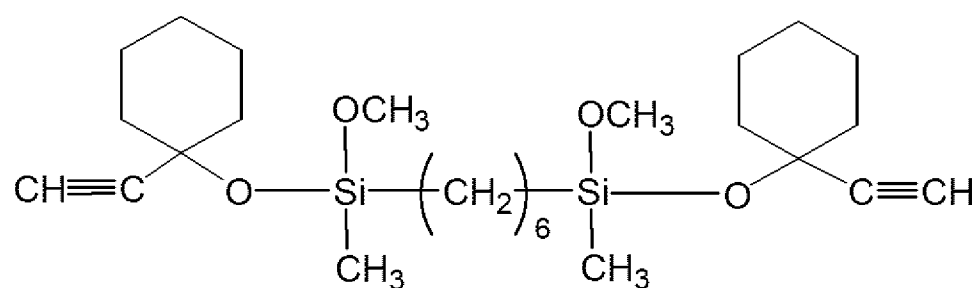
[化41]



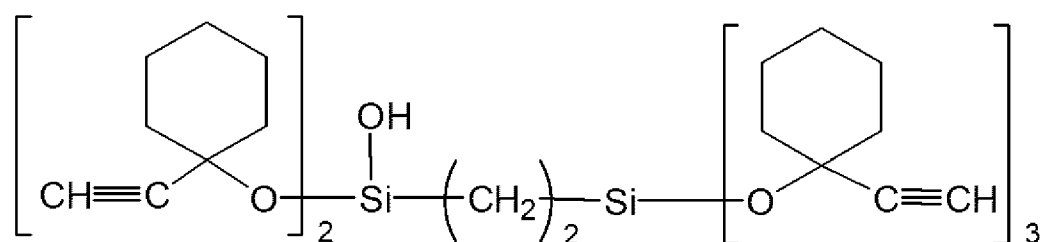
[化42]



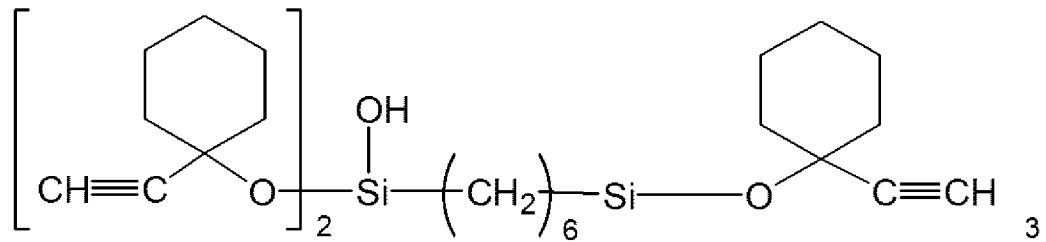
[化43]



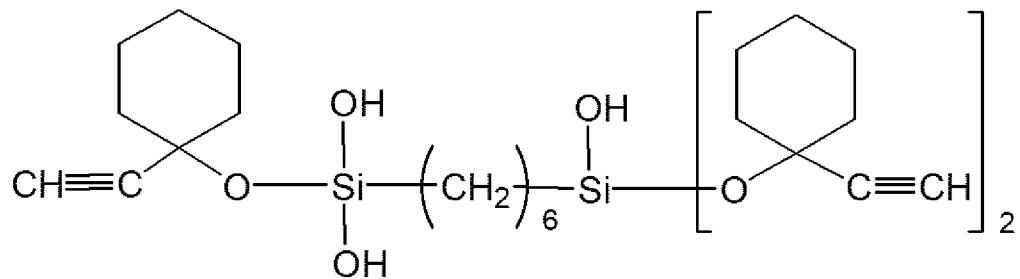
[化44]



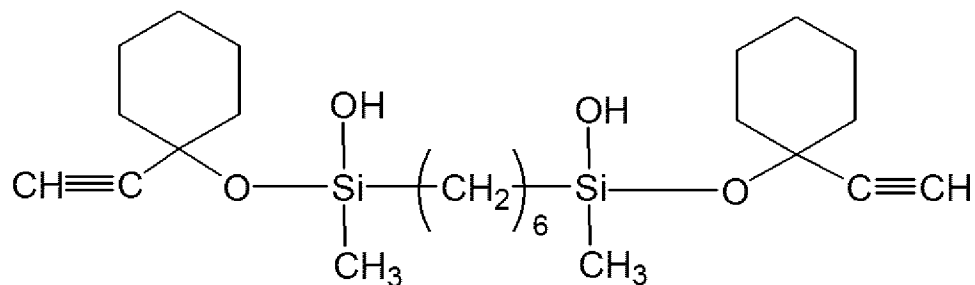
[化45]



[化46]



[化47]

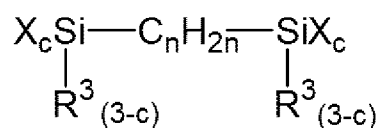


[0026] <ビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの製造方法>

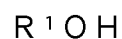
次に、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの製造方法を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、一般式：

[化48]



で表されるビス(ハロシリル)アルカンと、式：



で表されるアルキニルアルコールを脱ハロゲン化水素縮合反応させ、次いで

、その縮合反応物を、水または炭素数 1 ～ 3 のアルキルアルコールと反応させることを特徴とする。

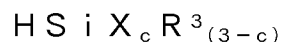
[0027] 上記ビス(ハロシリル)アルカンにおいて、上式中の R^3 は独立に炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基であり、好ましくは、メチル基である。

[0028] 上記ビス(ハロシリル)アルカンにおいて、上式中の X は独立にハロゲン原子であり、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子が挙げられ、好ましくは、塩素原子である。

[0029] また、上式中の c は独立に 2 または 3 であり、好ましくは、3 である。

[0030] また、上式中の n は 2 ～ 20 の整数であり、好ましくは、6 ～ 20 の整数、あるいは、6 ～ 10 の整数である。これは、 n の値が上記範囲の下限以上であると、得られるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンシリコーン組成物に配合した場合に、その透明性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンシリコーン組成物に少量配合しても、十分にヒドロシリル化反応を抑制することができるからである。

[0031] このようなビス(ハロシリル)アルカンは、例えば、一般式：



(式中、 R^3 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、 c は 2 または 3 である。)

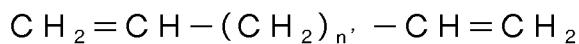
で表されるハロシランと一般式：

一般式：



(式中、 R^3 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、 c は 2 または 3 であり、 n'' は 0 ～ 18 の整数である。)

で表されるハロシランをヒドロシリル化反応させる方法、あるいは、特開 2006-117532 号公報（対応、米国特許第 7,456,307 号明細書）に開示されているように、一般式：



(式中、 n' は 1 ～ 16 の整数である。)

で表されるジエン系化合物に一般式：



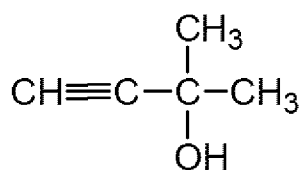
(式中、 R^3 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、 c は 2 または 3 である。)

で表されるハロシランをヒドロシリル化反応させる方法が挙げられる。なお、上式中の R^3 および X は前記と同様である。

[0032] また、上記アルキニルアルコールにおいて、式中、 R^1 は炭素数 5 ～ 12 のアルキニル基であり、式： $\text{C}_m\text{H}_{2m-3}\text{OH}$ (式中、 m は 5 ～ 12 の整数である。) で表される直鎖状または分岐鎖状のアルキニルアルコール、あるいは式： $\text{C}_m\text{H}_{2m-5}\text{OH}$ (式中、 m は前記と同じ。) で表される環状構造を含むアルキニルアルコールが例示され、好ましくは、分岐鎖状のアルキニルアルコール、または環状構造を含むアルキニルアルコールである。

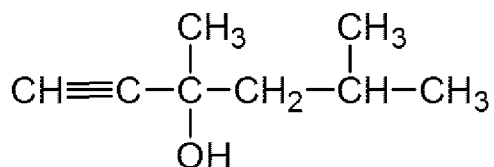
[0033] 具体的には、式：

[化49]



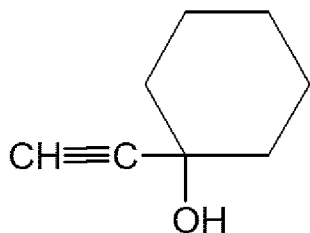
で表される分岐鎖状のアルキニルアルコール、または式：

[化50]



で表される分岐鎖状のアルキニルアルコール、もしくは、式：

[化51]



で表される環状構造を含むアルキニルアルコールが挙げられる。

[0034] 本発明の製造方法では、ビス(ハロシリル)アルカンとアルキニルアルコールとを脱ハロゲン化水素縮合反応させることにより、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを調製することができる。ビス(ハロシリル)アルカンに対するアルキニルアルコールと添加量は、ビス(ハロシリル)アルカン中のケイ素原子に結合するハロゲン原子1モルに対して、アルキニルアルコールが1.0～5.0モル、好ましくは、1.0～2.0モルとなる量であることが好ましい。

[0035] この脱ハロゲン化水素縮合反応は、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下で行うことが好ましく、このハロゲン化水素捕捉剤としては、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、またはジアザビスクロウンデセンであることが好ましい。このハロゲン化水素捕捉剤の添加量は、ビス(ハロシリル)アルカン中のケイ素原子に結合するハロゲン原子1モルに対して、1.0～5.0モル、好ましくは、1.0～2.5モルとなる量であることが好ましい。

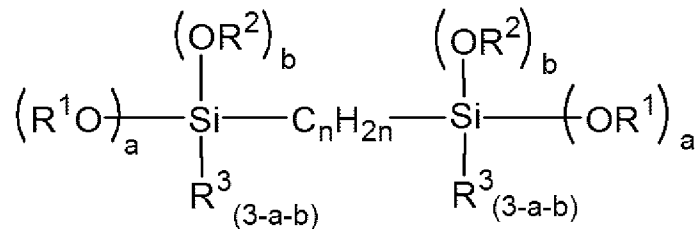
[0036] この脱ハロゲン化水素縮合反応は、アルキニルアルコールとハロゲン化水素促進剤を仕込んだ反応釜に、ビス(ハロシリル)アルカンを滴下することに行うことが好ましい。なお、この脱ハロゲン化水素反応は室温でも進行するが、アルキニルアルコールの還流温度で3時間以上行うことが好ましい。

[0037] 本発明の製造方法では、上記の脱ハロゲン化水素縮合反応により得られた部分縮合反応物を、水または炭素数1～3のアルキルアルコールと反応させることにより、前記縮合反応物中に残存するケイ素原子結合ハロゲン原子を水酸基(シラノール基)またはアルコキシ基に置換し、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを調製することができる。このアルキルアルコー

ルとしては、メタノール、エタノール、プロパノールが挙げられ、好ましくは、メタノールである。

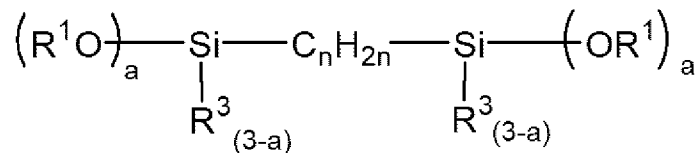
[0038] 本発明の製造方法により得られるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

[化52]



で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン (1) と、一般式：

[化53]



で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン (2) の混合物として得られるが、この混合物中の前記ビス(アルキニルオキシシリル)アルカン (1) の割合は限定されないが、ガスクロマトグラフィーにおける分析チャート (以下、GCの分析チャート) による面積百分率法において、好ましくは、1%以上、5%以上、10%以上、あるいは20%以上である。

[0039] <硬化性シリコーン組成物>

次に、本発明の硬化性シリコーン組成物を詳細に説明する。

本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンはヒドロシリル化反応抑制剤として有用であることから、本発明の硬化性シリコーン組成物は、ヒドロシリル化反応硬化型であって、上記のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを含むことを特徴とし、具体的には、

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハ

イドロジェンポリシロキサン、

(C) 上記のビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、および

(D) ヒドロシリル化反応用触媒

から少なくともなる、硬化性シリコーン組成物が挙げられる。

[0040] (A) 成分は、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A) 成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等の炭素数2～12のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基である。(A) 成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等の炭素数1～12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～12のアラルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、(A) 成分には、本発明の目的を損なわない範囲で、ケイ素原子に、水酸基や、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～3のアルコキシ基が少量結合していてもよい。

[0041] このような(A) 成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、あるいは樹脂状が挙げられる。このような(A) 成分としては、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、環状メチルビニルポリシロキサン、環状メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$

2 で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、および式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体が例示される。

[0042] (B) 成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンであり、本組成物の架橋剤である。(B) 成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等の炭素数1～12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～12のアラルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、(B) 成分には、本発明の目的を損なわない範囲で、ケイ素原子に、水酸基や、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～3のアルコキシ基が少量結合していてもよい。

[0043] このような(B) 成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、あるいは樹脂状が挙げられる。このような(B) 成分としては、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、環状メチルヒドロジェンポリシロ

キサン、環状メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、および式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体が例示される。

[0044] 本組成物において、(B)成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、(A)成分中のアルケニル基の合計1モル数に対して、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～20モルの範囲内、0.5～10モルの範囲内、0.5～5モルの範囲内、あるいは0.7～3モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の耐熱性が良好であるからである。

[0045] (C)成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、前記の通りである。

[0046] 本組成物において、(C)成分の含有量は特に限定されないが、(A)成分～(D)成分の合計量に対して、本成分が質量単位で10～5,000ppmの範囲内となる量、10～1,000ppmの範囲内となる量、あるいは10～500ppmの範囲となる量である。これは、(C)成分の含有量が、上記範囲の下限以上であると、本組成物の硬化を十分に抑制することができるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の硬化

性を損なわないからである。

[0047] (D) 成分は、本組成物のヒドロシリル化反応を促進するためのヒドロシリル化反应用触媒である。このような (D) 成分としては、白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒が例示され、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、二塩化白金、アルコール変性塩化白金酸、白金のオレフィン錯体、白金のカルボニル錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のジケトン錯体；(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金 (I V)、ビス(2,4-ペンタンジオナト)白金 (I I)、ビス(アセチルアセトナト)白金 (I I) 等の高エネルギー線活性化触媒あるいは光活性化触媒が例示される。また、白金のアルケニルシロキサン錯体において、アルケニルシロキサンとしては、例えば、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラビニルジメチルジシロキサン、ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサンオリゴマーが挙げられる。

[0048] (D) 成分の含有量は、本組成物のヒドロシリル化反応を促進するための触媒量であり、具体的には、(A) 成分～(D) 成分の合計量に対して、本成分中の触媒金属が質量単位で 0.1～1,000 ppm の範囲内となる量、0.1～500 ppm の範囲内となる量、5～500 ppm の範囲となる量、0.1～300 ppm の範囲となる量、あるいは、5～300 ppm の範囲内となる量である。これは、(D) 成分の含有量が、上記範囲の下限以上であると、本組成物の硬化が促進されるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物に着色等の問題を生じ難くなるからである。

[0049] 本組成物には、本発明の目的を行わない限り、その他任意の成分として、(A) 成分および (B) 成分以外のオルガノポリシロキサン、無機充填剤、接着付与剤、難燃性付与剤、有機溶媒等を含有していてもよい。

実施例

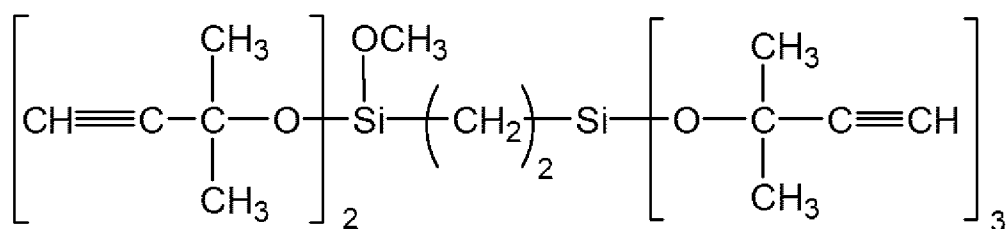
[0050] 本発明のビス(アルケニルオキシシリル)アルカン、その製造方法、およびそれを含む硬化性シリコン組成物を実施例によりさらに詳細に説明する。

なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0051] <実施例 1>

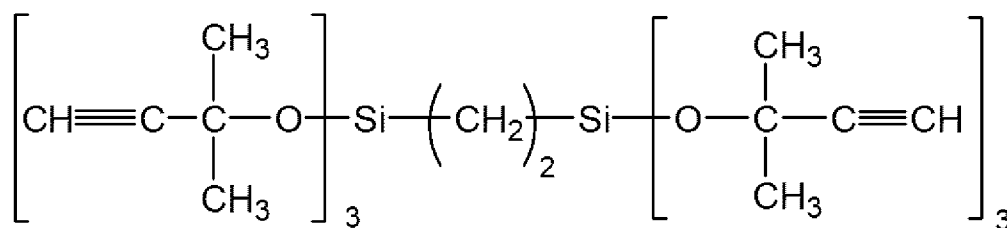
攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した 1000 mL 四つ口フラスコを窒素置換し、そこに 2-メチル-3-ブチン-2-オール (148.91 g、1.770 mol)、トルエン (222 g)、4-メチルピリジン (243.69 g、2.617 mol) を投入した。次に、滴下ロートから、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン (73.68 g、0.248 mol) を 30 分かけて滴下した。還流温度で 9 時間反応を行った。その後、滴下ロートより、メタノール (7.921 g、0.247 mol) を投入し、還流温度でさらに反応を行った。得られた反応液に大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層を水で 5 回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去することにより、淡黄色液体 89.41 g、GC 純度 81.2% を得た。なお、この GC 純度は、GC の分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この単黄色液体を ^{13}C -NMR および ^{29}Si -NMR により分析した結果、式：

[化54]



で表される 1-[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル-2-ビス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)メトキシシリル]エタン GC の分析チャートのピーク面積比率 15% と式：

[化55]

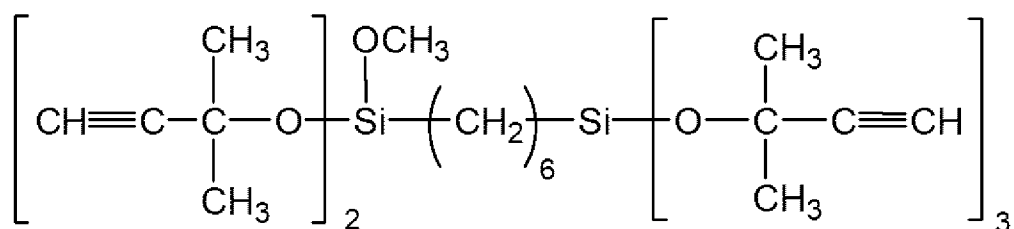


で表される 1,2-ビス[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル]エタン GC の分析チャートのピーク面積比率 85% の混合物であることが分かった。この混合物の沸点は 300℃ 以上であった。

[0052] <実施例 2>

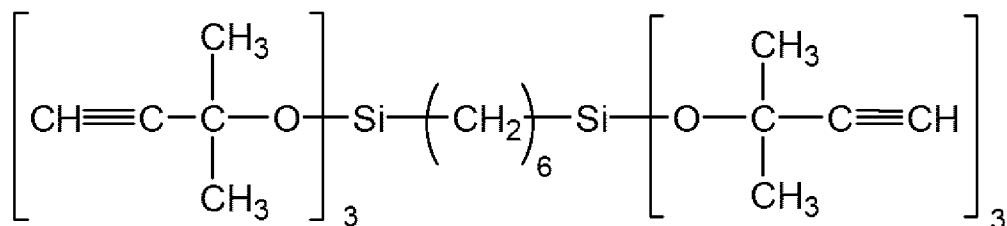
攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した 500 mL 四つ口ガラスフラスコを窒素置換し、そこに 2-メチル-3-ブチン-2-オール (62.96 g、0.749 mol)、トルエン (100 g)、4-メチルピリジン (103.34 g、1.110 mol) を投入した。次に、滴下ルートから、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン (37.58 g、0.106 mol) を 30 分かけて滴下した。その後、還流温度で 10 時間反応させた。その後、滴下ルートより、メタノール (3.569 g、0.111 mol) を投入し、還流温度でさらに反応を行った。得られた反応液に、大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層を水で 5 回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去することにより、淡黄色液体 39.06 g、GC 純度 61.5% を得た。なお、この GC 純度は、GC の分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この単黄色液体を ^{13}C -NMR および ^{29}Si -NMR により分析した結果、式：

[化56]



で表される 1-[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル]-6-[ビス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)メトキシシリル]ヘキサン GC の分析チャートのピーク面積比率 33% と式：

[化57]

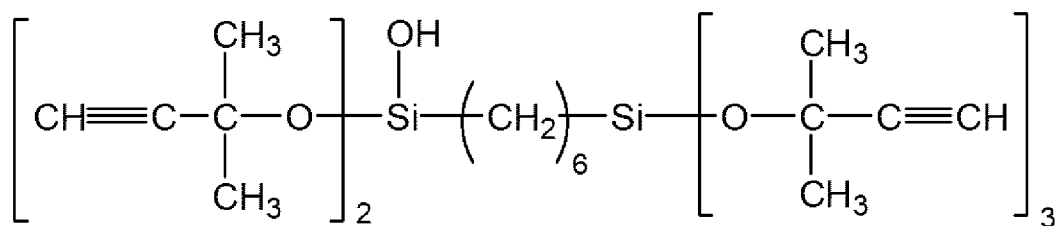


で表される1,6-ビス[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル]ヘキサン GCの分析チャートのピーク面積比率67%の混合物であることが分かった。この混合物の沸点は300℃以上であった。

[0053] <実施例3>

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した100mL四つ口ガラスフラスコを窒素置換し、そこに2-メチル-3-ブチン-2-オール(3.42g、0.041mol)、トルエン(20g)、ジアザビスクロウンデセン(8.80g、0.058mol)を投入し10分間混合した。次に、滴下ルートから、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン(2.00g、0.0057mol)を30分かけて滴下し、その後、還流温度で3時間反応させた。得られた反応液に、大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層を水で5回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去することにより淡黄色液体1.63g、GC純度85.6%を得た。なお、このGC純度は、GCの分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この単黄色液体を¹³C-NMRおよび²⁹Si-NMRにより分析した結果、式：

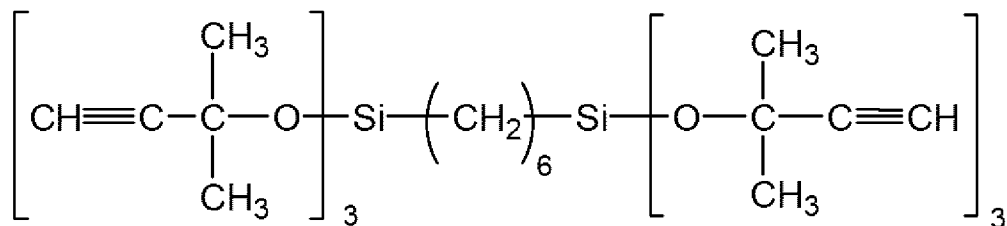
[化58]



で表される1-[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル]-6-[ビス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)ヒドロキシシリル]ヘキサン G

Cの分析チャートのピーク面積比率10%と式：

[化59]

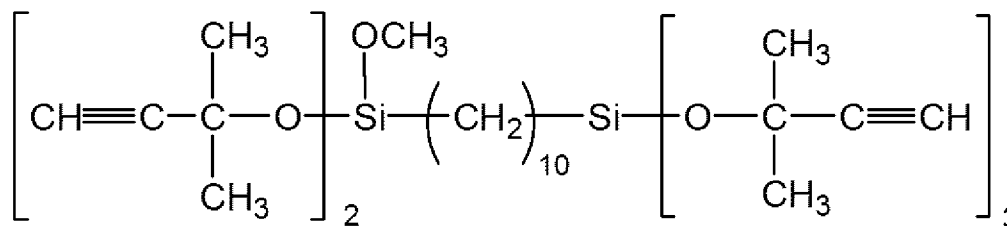


で表される1,6-ビス[トリシメチル(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル]ヘキサン GCの分析チャートのピーク面積比率90%の混合物であることが分かった。この混合物の沸点は300℃以上であった。

[0054] <実施例4>

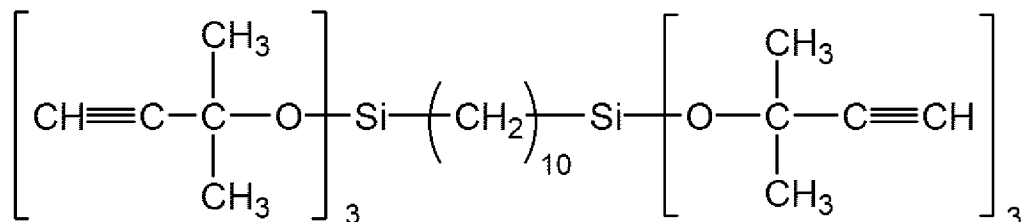
攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した1000mL四つ口ガラスフラスコを窒素置換し、そこに2-メチル-3-ブチン-2-オール(118.00g、1.403mol)、トルエン(201g)、4-メチルピリジン(196.68g、2.112mol)を投入し10分間混合した。次に、滴下ロートから、1,10-ビス(トリクロロシリル)デカン(83.06g、0.203mol)を30分かけて滴下した。その後、還流温度で14時間反応させた。その後、滴下ロートから、メタノール(6.342、0.198mol)を投入し、還流温度でさらに反応を行った。得られた反応液に、大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層を水で5回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去することにより淡黄色液体88.57g、GC純度43.8%を得た。なお、このGC純度は、GCの分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この単黄色液体を ^{13}C -NMRおよび ^{29}Si -NMRにより分析した結果、式：

[化60]



で表される 1-[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリル-10-
-[ビス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)メトキシシリル]オクタン GC
Cの分析チャートのピーク面積比率 38%と式：

[化61]

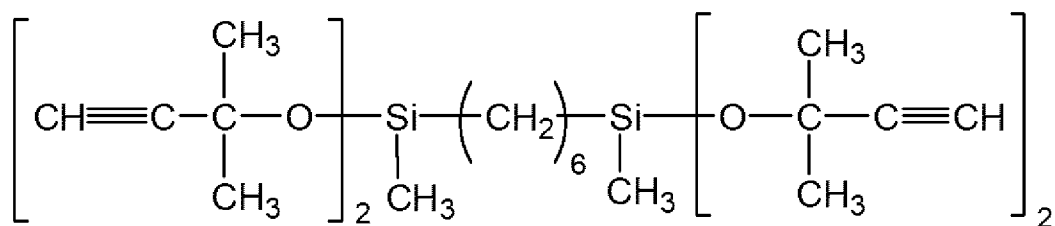


で表される 1,10-ビス[トリス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)シリ
ル]オクタン GCの分析チャートのピーク面積比率 62%の混合物であるこ
とが分かった。この混合物の沸点は 300℃以上であった。

[0055] <比較例 1>

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した 1000 mL 四つ口
フラスコを窒素置換し、そこに 2-メチル-3-ブチン-2-オール (13
0.50 g、1.546 mol)、トルエン (204 g)、4-メチルピリジ
ン (211.90 g、2.275 mol) を投入した。次に、滴下ロートから
、1,6-ビス(メチルジクロロシリル)ヘキサン (7.03 g、0.253 m
ol) を滴下した。その後、還流温度で 8 時間反応を行った。得られた反応
液に、大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層
を水で 5 回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去すること
により淡黄色液体 92.74 g、GC 純度 90.4% を得た。なお、この GC 純
度は、GC の分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この
単黄色液体を ^{13}C -NMR および ^{29}Si -NMR により分析した結果、式：

[化62]



で表される 1, 6-ビス[ビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)メチルシリル]ヘキサンであることが分かった。この沸点は 300℃以上であった。

[0056] <熱風下での揮発量の比較>

下記のサンプルについて、熱風下での揮発性を確認するために、それぞれ直径 5 cm のアルミカップに 1 g 計量して、表 1 に記載の条件の熱風循環式オープンにて乾燥して、揮発量（質量%）を測定した。それらの結果を表 1 に記載した。

サンプル 1：1-エチニル-シクロヘキサン-1-オール（沸点 = 174℃）

サンプル 2：トリス[(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]メチルシラン（沸点 = 245℃）

サンプル 3：実施例 2 で調製した混合物（沸点 = 300℃以上）

[0057] [表1]

	乾燥条件	揮発量 (質量%)
サンプル 1	60℃、2 時間	100
	70℃、2 時間	100
	80℃、2 時間	100
サンプル 2	60℃、2 時間	87
	70℃、2 時間	100
	80℃、2 時間	100
サンプル 3	60℃、2 時間	0.26
	70℃、2 時間	0.32
	80℃、2 時間	0.35

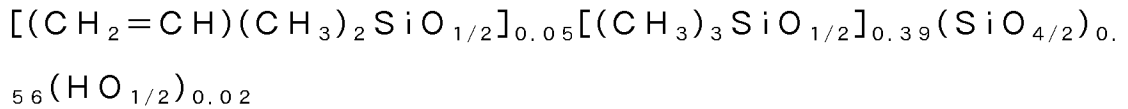
[0058] 表 1 の結果から、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、1-エチニル-シクロヘキサン-1-オールやトリス[(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]メチルシラン等の既存のヒドロシリル化反応抑制剤よりも、熱風循環式オープン内での揮発性が著しく低いことから、室温での蒸気圧が高いことが確認できた。

[0059] <実施例 5～12、比較例 2～5>

下記の成分を用いて、表2および表3に記載の組成で硬化性シリコン組成物を調製した。

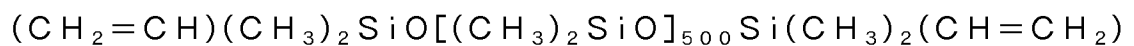
[0060] (A) 成分として、次のオルガノポリシロキサンを用いた。

(a1) : 平均単位式 :



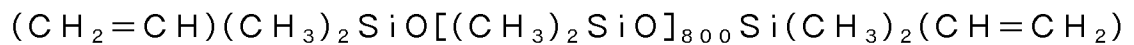
で表されるオルガノポリシロキサン

(a2) : 式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

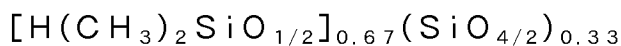
(a3) : 式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

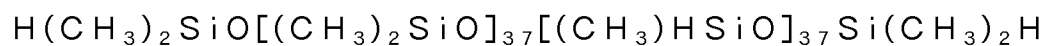
[0061] (B) 成分として、次のオルガノポリシロキサンを用いた。

(b1) : 平均単位式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

(b2) : 式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

(b3) : 平均単位式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

[0062] (C) 成分およびその比較として、次の化合物を用いた。

(c1) : トリス[(1,1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]メチルシラン

(c2) : 実施例1で調製した混合物

(c3) : 実施例2で調製した混合物

(c4) : 実施例3で調製した混合物

(c 5) : 実施例 4 で調製した混合物

(c 6) : 比較例 1 で調製した 1, 6-ビス[ビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)メチルシリル]ヘキサン

[0063] (D) 成分として、次の触媒を用いた。

(d 1) : Pt(0価)の 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液

(d 2) : ビス(アセチルアセトナト)白金(II)

[0064] その他の成分として、次のものを用いた。

(e 1) : 平均単位式 :



で表される、室温で白色固体状のオルガノポリシロキサン

(f 1) : 分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの縮合反応物

(g 1) : トルエン

[0065] <硬化特性>

硬化性シリコーン組成物を、JIS K 6300-2:2001「未加硫ゴム—物理特性—第2部：振動式加硫試験機による加硫特性の求め方」で規定される方法に従い、加硫試験機（アルファテクノロジーズ社製の商品名：Premier MDR）を用いて、所定の温度において600秒間加硫して硬化特性を測定した。表2に記載の例では150℃、表3に記載の組成では100℃でそれぞれ測定を行った。また、表3の組成に関しては波長365nmの紫外線を照射量が10J/cm²になるように照射してから測定を行った。また、表2に記載の組成物においては得られた液状の組成物をPETフィルムの上に薄く塗り広げて、70℃に設定した熱風循環式オーブンにて1時間乾燥後、再度150℃にて硬化性を測定することで硬化遅延剤の安定性を評価した。なお、測定は、硬化性ホットメルトシリコーン組成物の塊を約5g計量し、厚みが50μmのPETフィルムで挟んだ後、下側ダイスに載せ、上側ダイスが閉まった時点を測定開始とした。なお、ゴム用R型ダイス

を用い、振幅角度は 0.53° 、振動数は100回/分、トルクレンジを最大の230kgf・cmにして測定した。測定結果として表2の組成物ではトルク値1dNmを超えるまでに必要とする時間(TS-1)を、表3の組成物では最小トルクが1dNmを切らなかったため、2dNmを超えるまでに必要とする時間(TS-2)を秒の単位で読み取った。

[0066] <接着力>

25mm×75mmのアルミニウム板に、表2の硬化性シリコン組成物を約500mgずつ4ヶ所に設置した。次に、この組成物に厚さ1mmの10mm角のガラス製チップを被せ、150℃の温度条件で1時間加熱して硬化させた。その後、室温に冷却し、シェア強度測定装置（西進商事株式会社製のボンドテスターSS-100KP）によりダイシェア強度（接着力）を測定した。

[0067] <硬化物のヘイズ>

表3の硬化性シリコン組成物に波長365nmの紫外線を照射量が4J/cm²になるように照射し、その後100℃にて1時間硬化させて厚み200μmのフィルムを得た。得られた硬化物フィルムを分光測色計CM-5（コニカミノルタ製）にてヘイズ値を測定した。

[0068] <硬化性シリコン組成物の調製（1）>

表2に記載の配合量にて各成分を計量し、デンタルミキサーにて攪拌することで室温で液状の硬化性シリコン組成物を得た。さらに、各組成物の初期の硬化特性、薄膜状にして70℃に暴露後の硬化特性、硬化物の接着力の値を表2中に示す。

[0069]

[表2]

			実施例				比較例		
			5	6	7	8	2	3	4
の組成 硬化性シリコーン組成物 (質量部)	(A)	(a1)	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6
		(a2)	52	52	52	52	52	52	52
	(B)	(b1)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
		(b2)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
	(C)	(c1)	0	0	0	0	0	0.05	0.03
		(c2)	0.05	0	0	0	0	0	0
		(c3)	0	0.05	0	0	0	0	0
		(c4)	0	0	0.05	0	0	0	0
		(c5)	0	0	0	0.05	0	0	0
		(c6)	0	0	0	0	0.05	0	0
	(D)	(d1)	組成物中の白金原子の含有量が質量単位で 6ppm となる量						
TS ー1 (秒)	初期	67	53	56	49	30	115	42	
	70℃、1hr. 薄膜で暴露後	30	50	53	45	35	34	硬化	
接着力(MPa)			5.7	6.1	5.1	6.3	4.1	3.9	4.2

[0070] 表2の結果から、本発明の硬化性シリコーン組成物は、薄膜状で一定の熱風に晒されても硬化遅延効果が失われないことがわかった。さらに、本発明の硬化性シリコーン組成物は、硬化して得られる硬化物の接着性が比較例のものに対して優れることがわかった。これらの結果から、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、ヒドロシリル化反応抑制剤としてだけでなく、硬化性シリコーン組成物の接着力を向上させる接着付与剤としても使用可能であることがわかった。

[0071] <硬化性シリコーン組成物の調製(2)>

表3に記載の配合量にて各成分を計量し、スリーワンモーターにて攪拌して均一な液状の硬化性シリコーン組成物を得た。調製直後の液状の組成物をフルオロシリコーン系剥離剤がコーティングされたフィルム(ニッパ株式会社製、FSC-6)上で厚さ120 μ mもしくは300 μ mで塗工し、70℃に設定した熱風循環式オーブンにて5分乾燥してトルエンを除去することで、膜厚が100 μ m又は200 μ mのフィルム状の硬化性シリコーン組成物を得た。次いで同剥離フィルム(ニッパ株式会社製、FSC-6)を得ら

れたフィルム状の組成物の上から被せてローラーで張り合わせることで、剥離フィルムーフィルム状の硬化性シリコーン組成物ー剥離フィルムからなる3層の積層体を作成した。なお、表3に記載のフィルム状の組成物は全て100℃に加熱することで厚み調整を含む再加工が可能であったため、ホットメルト性を保持していた。各組成物の初期の硬化特性、50℃で保存安定性、各組成物からなる硬化物のヘイズの値を表3中に示す。

[0072] [表3]

			実施例				比較例
			9	10	11	12	5
硬化性シリコーン組成物 (質量部)	(A)	(a1)	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
		(a3)	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1
	(B)	(b3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		(c1)	0	0	0	0	0.045
	(C)	(c2)	0.045	0	0	0	0
		(c3)	0	0.045	0	0	0
		(c4)	0	0	0.045	0	0
		(c5)	0	0	0	0.045	0
	(D)	(d2)	組成物中の白金原子の含有量が質量単位で16ppmとなる量				
	(E)	(e1)	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7
	(F)	(f1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(G)	(g1)	17	17	17	17	17
TS-2 (秒)			283	153	70	165	98
50℃でのゲル化時間 (日)			25	25	65	28	14
硬化物のヘイズ (T=200μm, %)			0.83	0.27	0.40	0.20	0.21

[0073] 表3の結果から、硬化性シリコーン組成物を調製する際、熱風による希釈溶剤を取り除くという工程を経る場合には、一般的なヒドロシリル化反応抑制剤を含有する硬化性シリコーン組成物（比較例5）では、ヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が揮発してしまい、得られる硬化性シリコーン組成物の保存安定性を確保することが難しいが、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを含有する硬化性シリコーン組成物（実施例9～12）では、優れた保存安定性を示すことがわかった。また、実施例9と実施例1

0～12の対比から、エチレン骨格を有する（c2）成分より、ヘキシレン骨格を有する（c3）成分あるいはデシレン骨格を有する（c4）成分や（c5）成分の方が硬化性シリコーン組成物の透明性を向上できることがわかった。

産業上の利用可能性

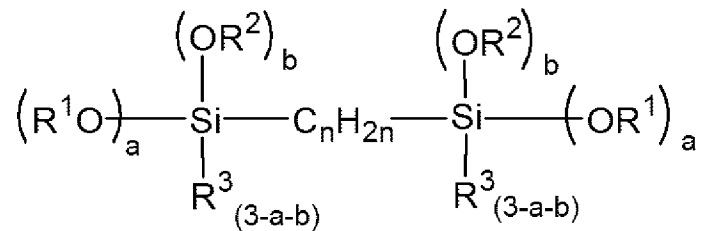
[0074] 本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、アルカンの両末端にアルキニルオキシシリル基を有し、さらにケイ素原子結合のアルコキシ基または水酸基（シラノール基）を有する新規な化合物であり、沸点が高く、室温での蒸気圧が低く、硬化性シリコーン組成物に対する親和性が優れるので、ヒドロシリル化反応硬化型の硬化性シリコーン組成物用のヒドロシリル化反応抑制剤として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

一般式：

[化1]



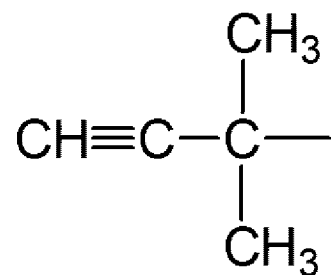
(式中、 R^1 は独立に炭素数5～12のアルキニル基であり、 R^2 は独立に炭素数1～3のアルキル基または水素原子であり、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 a は独立に1、2、または3、 b は独立に0、1、または2、かつ $a+b$ は2または3であり、但し、少なくとも一方の b は1または2であり、 n は2～20の整数である。)

で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン。

[請求項2]

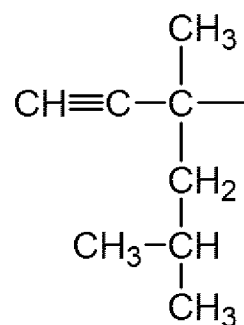
式中、 R^1 が、式：

[化2]



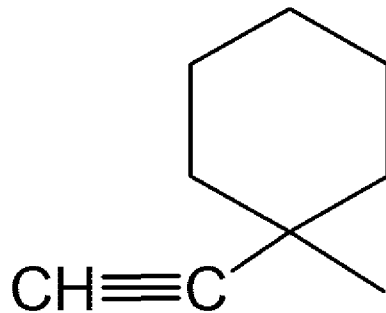
で表されるアルキニル基、式：

[化3]



で表されるアルキニル基、または式：

[化4]

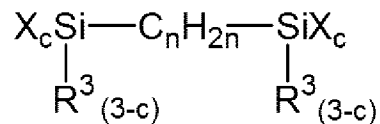


で表されるアルキニル基である、請求項1に記載のビス(アルキニルオキシシリル)アルカン。

[請求項3]

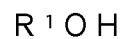
一般式：

[化5]



(式中、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 X は独立にハロゲン原子であり、 c は独立に2または3であり、 n は2～20の整数である。)

で表されるビス(ハロシリル)アルカンと、式：



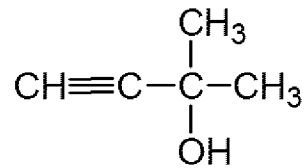
(式中、 R^1 は炭素数5～12のアルキニル基である。)

で表されるアルキニルアルコールを脱ハロゲン化水素縮合反応させ、次いで、得られた部分縮合反応物に、水または炭素数1～3のアルキルアルコールを反応させることを特徴とする、請求項1に記載のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの製造方法。

[請求項4]

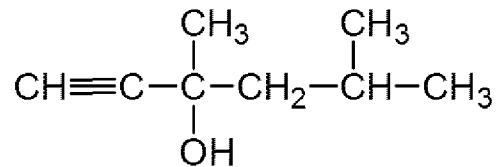
アルキニルアルコールが、式：

[化6]



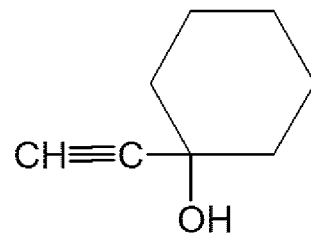
で表されるアルキニルアルコール、式：

[化7]



で表されるアルキニルアルコール、または式：

[化8]



で表されるアルキニルアルコールである、請求項3に記載の製造方法。

[請求項5] 脱ハロゲン化水素縮合反応を、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下で行うことを特徴とする、請求項3に記載の製造方法。

[請求項6] ハロゲン化水素捕捉剤が、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、またはジアザビスクロウンデセンである、請求項5に記載の製造方法。

[請求項7] ヒドロシリル化反応の抑制剤である、請求項1または請求項2に記載のビス(アルキニルオキシシリル)アルカン。

[請求項8] 請求項1または請求項2に記載のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを含むヒドロシリル化反応硬化型の硬化性シリコン組成物。

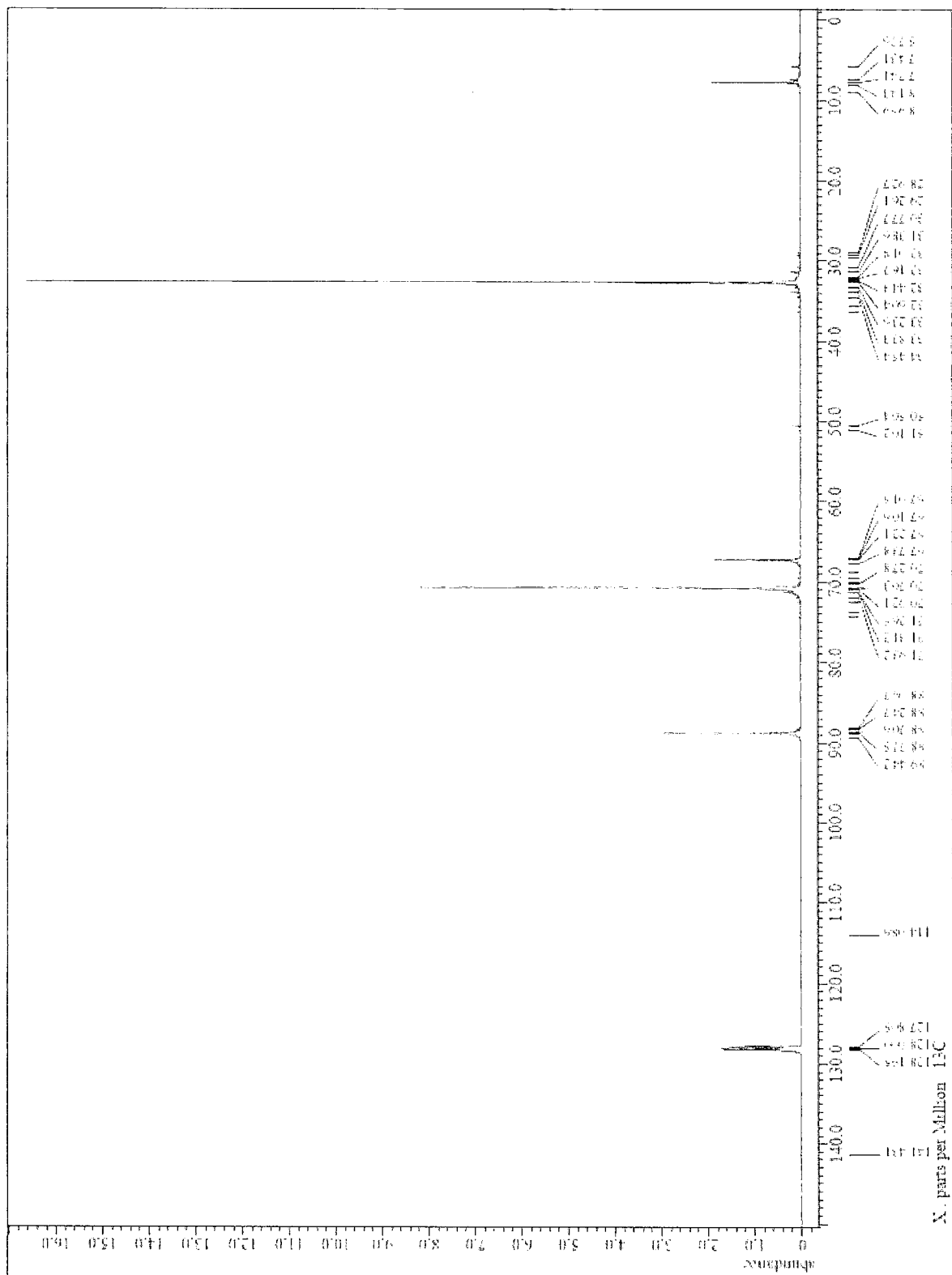
[請求項9] (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

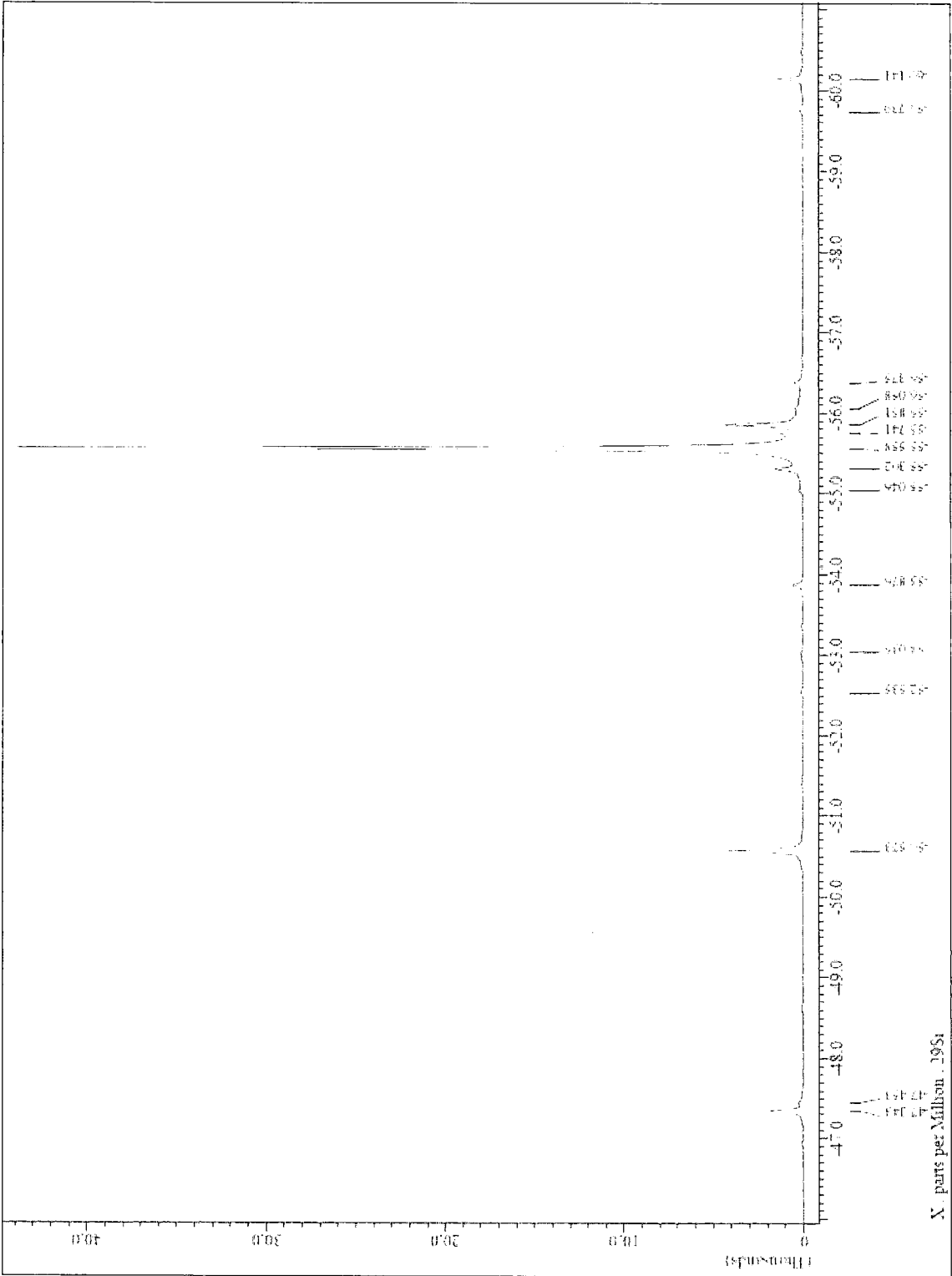
(C) 請求項1または請求項2に記載のビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、および

(D) ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる、硬化性シリコン組成物。

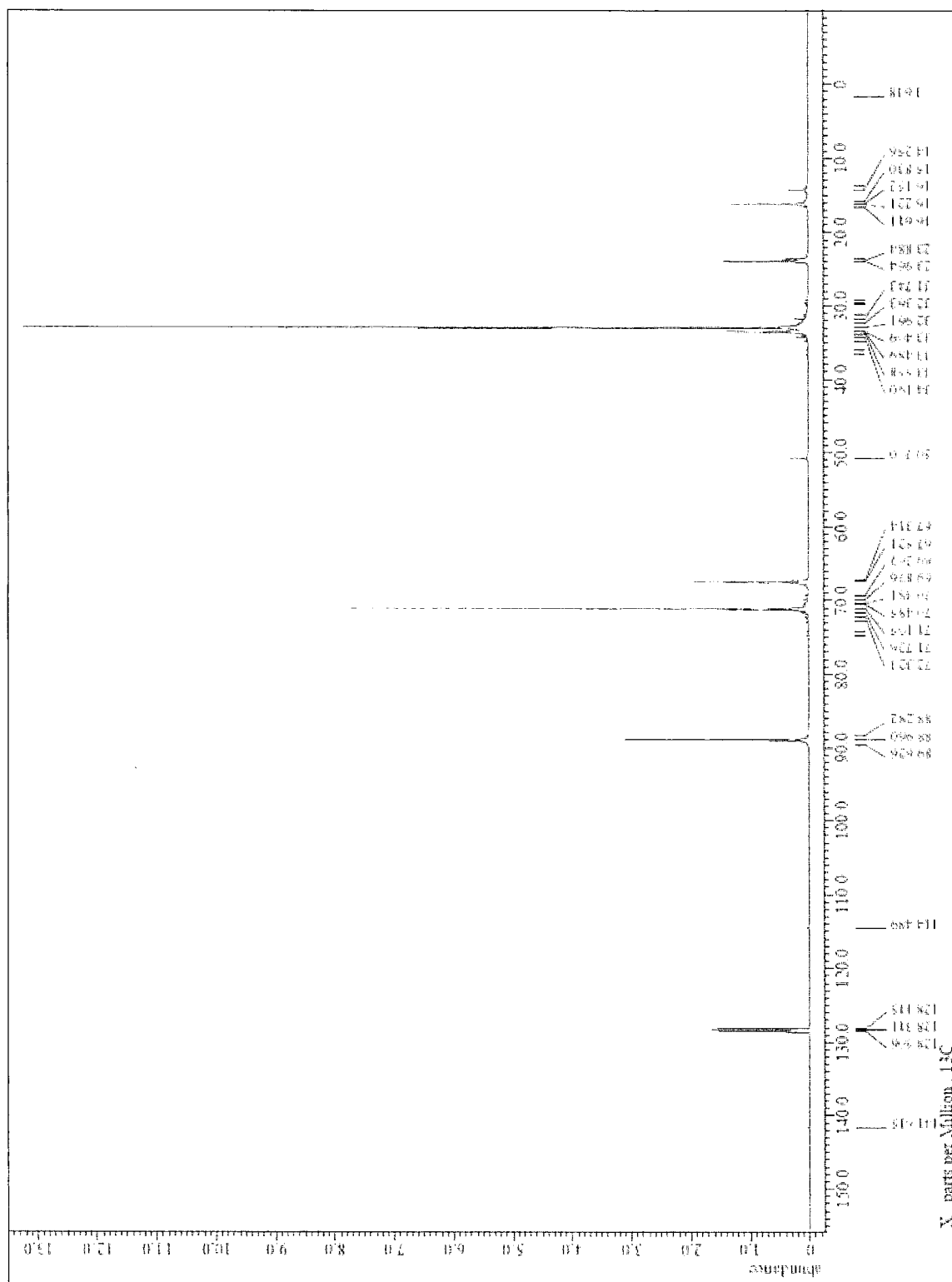
[図 1]



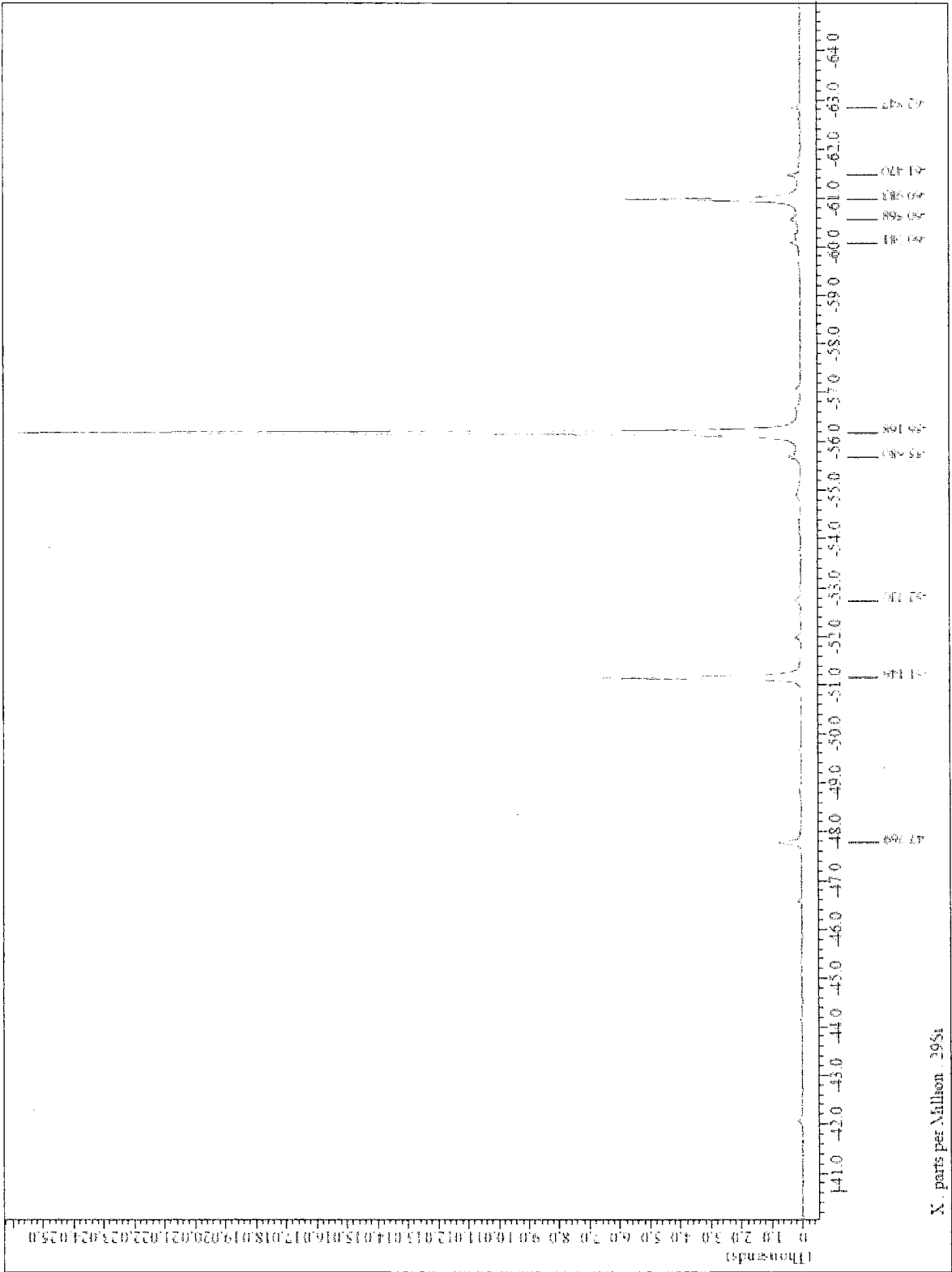
[図 2]



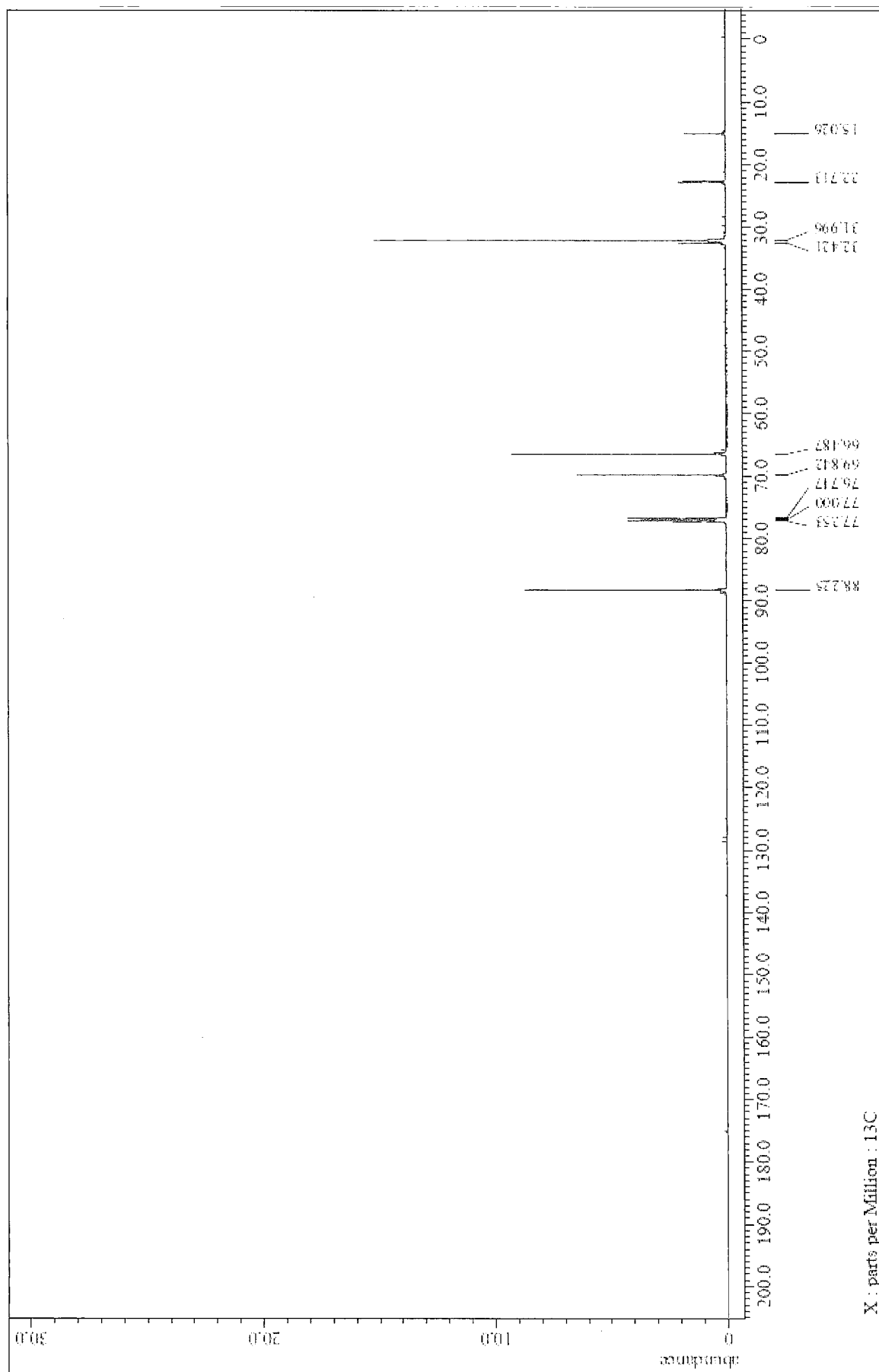
[図 3]



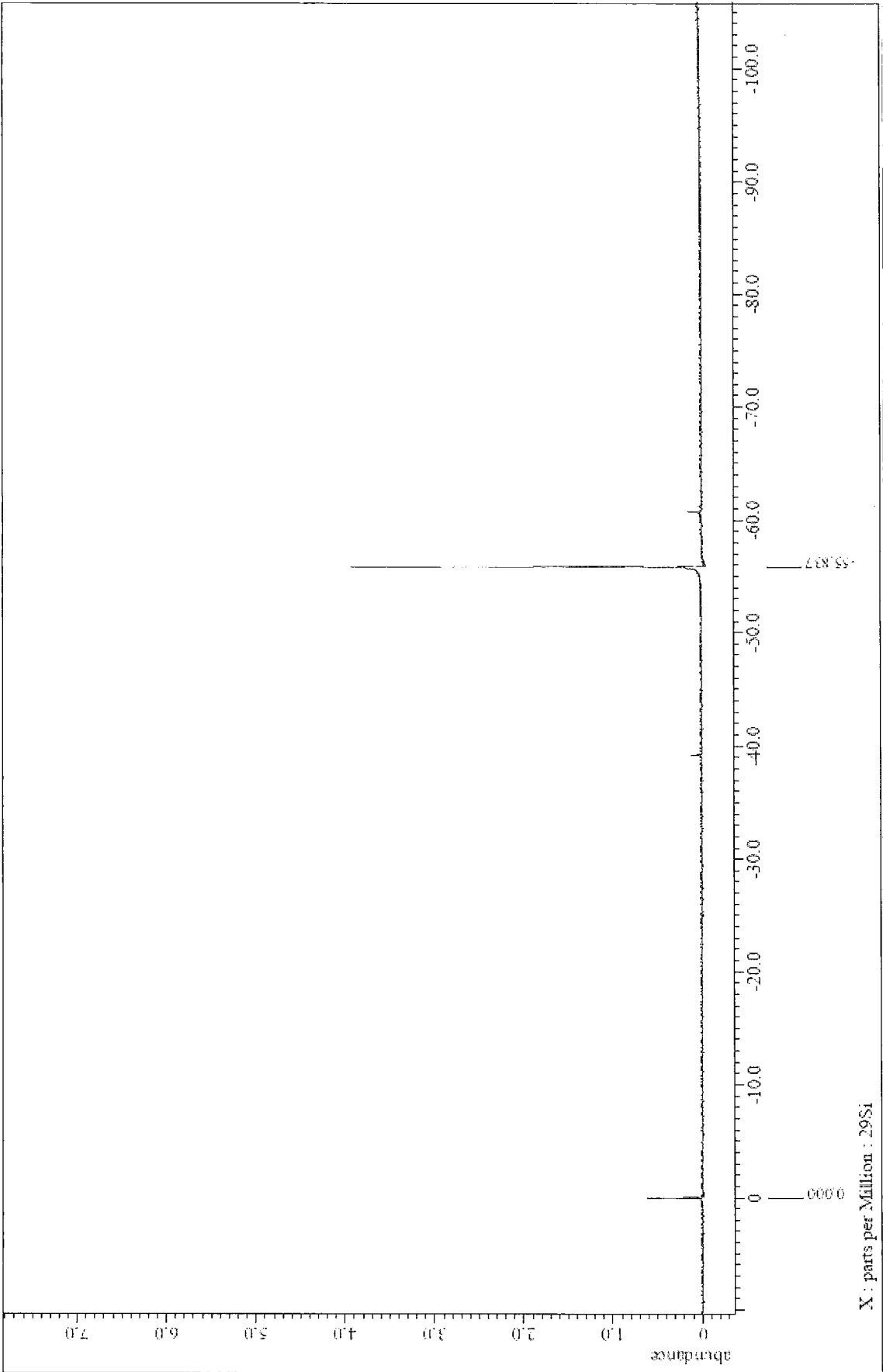
[図 4]



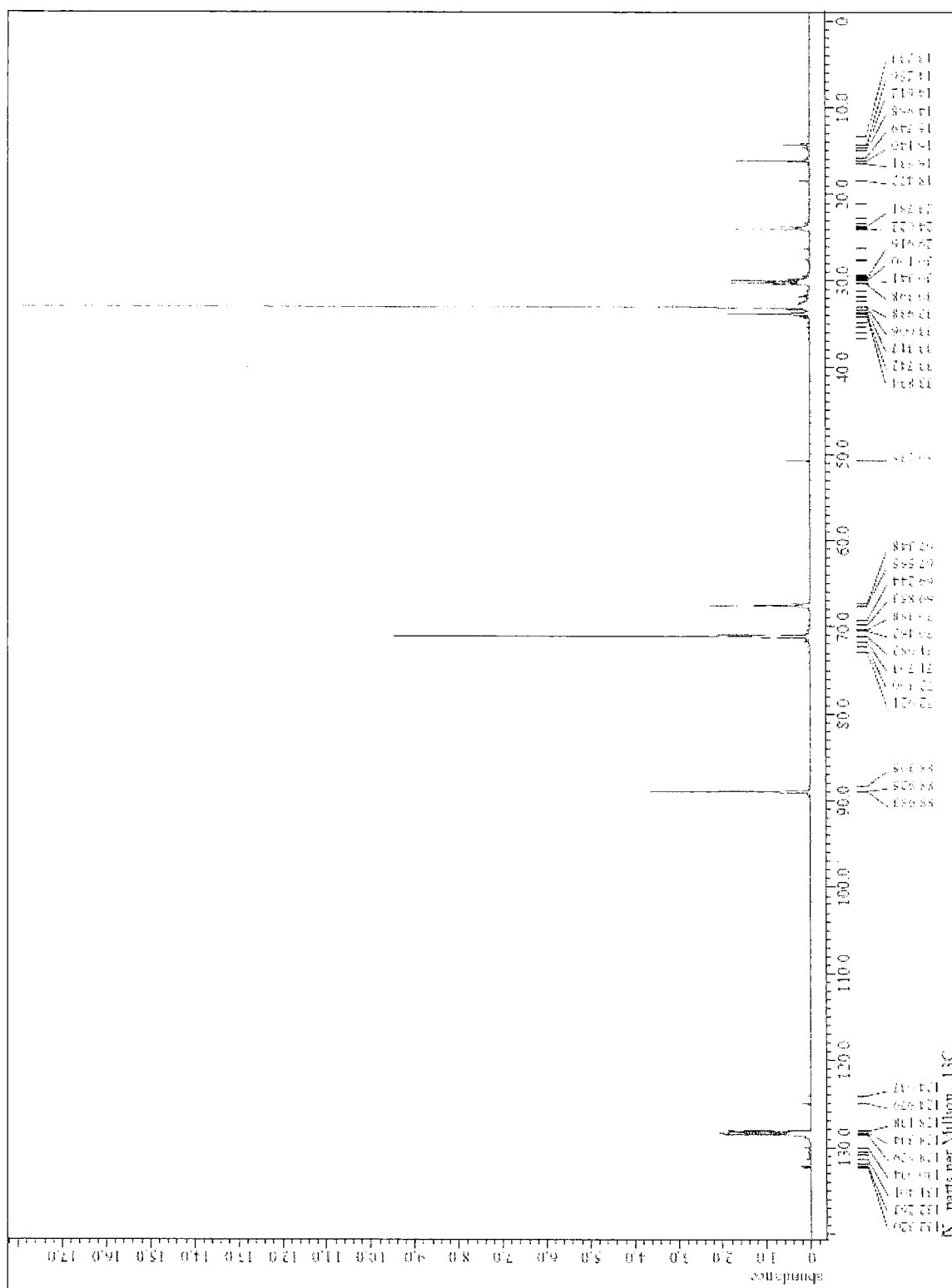
[図 5]

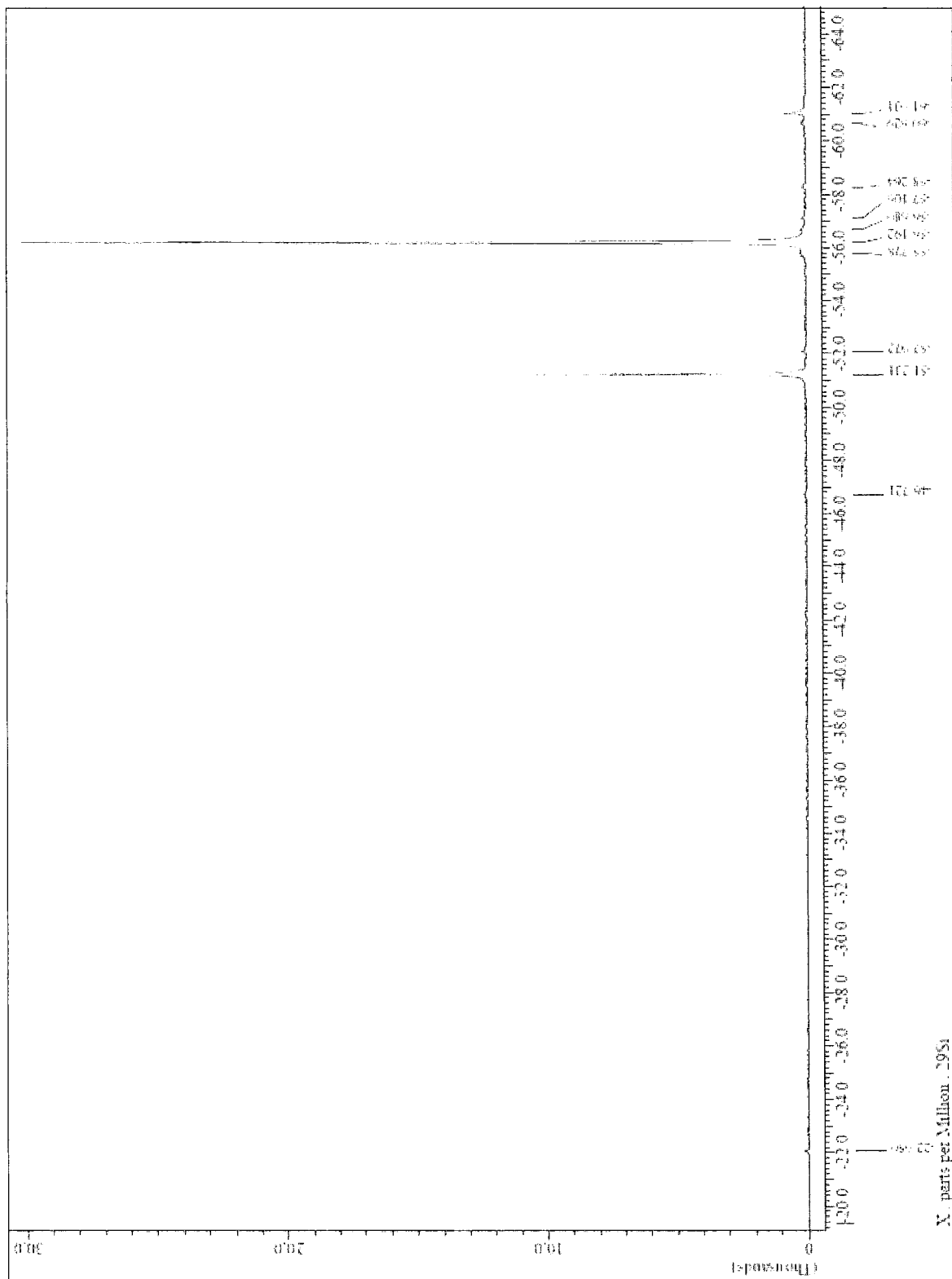


[図 6]



[圖 7]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07F 7/18**(2006.01)i; **C08K 5/5419**(2006.01)i; **C08L 83/05**(2006.01)i; **C08L 83/07**(2006.01)i

FI: C07F7/18 W; C08L83/07; C08K5/5419; C08L83/05

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)

C07F7/18; C08K5/5419; C08L83/05; C08L83/07

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-161459 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 04 June 1992 (1992-06-04) page 5, upper right column, line 3 from the bottom to page 6, lower left column, line 4 from the bottom, example 1	1-9
A	JP 04-036292 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 06 February 1992 (1992-02-06) page 2, upper right column, line 15 to page 2, lower left column, line 10 from the bottom, examples 1, 2	1-9
A	JP 10-158586 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.) 16 June 1998 (1998-06-16) paragraphs [0012], [0013], [0018]-[0029]	1-9
A	JP 2021-042274 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 18 March 2021 (2021-03-18) paragraphs [0010], [0039]-[0056], [0072]-[0085]	1-9
A	JP 2005-146288 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 09 June 2005 (2005-06-09) paragraphs [0022]-[0028], [0038]-[0049]	1-9

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 June 2023

Date of mailing of the international search report

13 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/013223

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	04-161459	A	04 June 1992	(Family: none)	
JP	04-036292	A	06 February 1992	US 5072012 A column 2, examples 1-3	
				EP 0459802 A1	
JP	10-158586	A	16 June 1998	US 5914192 A columns 3-4, examples	
				EP 0845510 A2	
JP	2021-042274	A	18 March 2021	(Family: none)	
JP	2005-146288	A	09 June 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 7/18(2006.01)i; C08K 5/5419(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; C08L 83/07(2006.01)i FI: C07F7/18 W; C08L83/07; C08K5/5419; C08L83/05		
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）） C07F7/18; C08K5/5419; C08L83/05; C08L83/07 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 04-161459 A（信越化学工業株式会社）04.06.1992（1992-06-04） 5 ページ右上欄下から 3 行目～6 ページ左下欄下から 4 行目、実施例 1	1-9
A	JP 04-036292 A（信越化学工業株式会社）06.02.1992（1992-02-06） 2 ページ右上欄 15 行目～2 ページ左下欄下から 10 行目、実施例 1、実施例 2	1-9
A	JP 10-158586 A（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社）16.06.1998（1998-06-16） [0012]、[0013]、[0018]～[0029]	1-9
A	JP 2021-042274 A（信越化学工業株式会社）18.03.2021（2021-03-18） [0010]、[0039]～[0056]、[0072]～[0085]	1-9
A	JP 2005-146288 A（信越化学工業株式会社）09.06.2005（2005-06-09） [0022]～[0028]、[0038]～[0049]	1-9
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.06.2023		国際調査報告の発送日 13.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 小森 潔 4H 3762 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013223

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	04-161459	A	04.06.1992	(ファミリーなし)	
JP	04-036292	A	06.02.1992	US 5072012 A column 2, Examples 1 to 3	
				EP 0459802 A1	
JP	10-158586	A	16.06.1998	US 5914192 A columns 3 to 4, EXAMPLES	
				EP 0845510 A2	
JP	2021-042274	A	18.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2005-146288	A	09.06.2005	(ファミリーなし)	