

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-105753

(P2017-105753A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

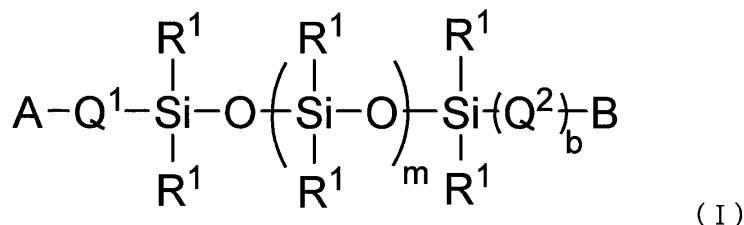
(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C07F	7/18	(2006.01)	C07F	7/18	CSPX	4C081		
C08G	77/04	(2006.01)	C08G	77/04		4H039		
C08F	30/08	(2006.01)	C08F	30/08		4H049		
A61L	27/18	(2006.01)	A61L	27/18		4J100		
C07B	61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300	4J246		
審査請求 未請求 請求項の数 28						OL	(全 45 頁)	
(21) 出願番号			特願2016-188535 (P2016-188535)			(71) 出願人		
(22) 出願日			平成28年9月27日 (2016. 9. 27)			000002060		
(31) 優先権主張番号			特願2015-237342 (P2015-237342)			信越化学工業株式会社		
(32) 優先日			平成27年12月4日 (2015. 12. 4)			東京都千代田区大手町二丁目6番1号		
(33) 優先権主張国			日本国 (JP)			(74) 代理人		
						100085545		
						弁理士 松井 光夫		
						(72) 発明者		
						岡村 薫		
						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		
						Fターム(参考)		
						4C081 AB21 AB22 AB23 BB09 CA271		
						4H039 CA71 CA92 CE20 CL25		
						4H049 VN01 VP08 VP09 VQ79 VR21		
						VR23 VR41 VR42 VS79 VT17		
						VT25 VT30 VU20		
						最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 両末端に異なる官能基を有する直鎖オルガノポリシロキサン、及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 両末端に異なる官能基を有し、十分なシロキサン含有率を有する異種末端官能オルガノポリシロキサン化合物、及びその製造方法の提供。

【解決手段】 式 (I) で表されるシリコン化合物、及び該シリコン化合物の製造方法。



(R¹ は、一価炭化水素基；mは1～300の整数；Q¹ 及びQ² は各々独立に、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合又は不飽和結合から選ばれる結合を含んでよい二価炭化水素基；Aはラジカル重合性を有する官能基、アミノアルキル基等；BはH、又は前記Aの選択枝から選ばれる基又は原子；但し、AとBは異なる官能基又は原子；bは0又は1；BがHの場合bは0；BがH以外の場合bは1)

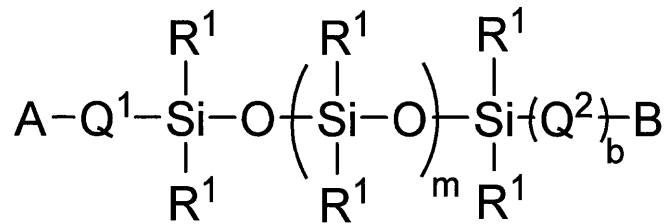
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（I）で表されるシリコン化合物

【化 1】



10

（式（I）中、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1～10 の一価炭化水素基であり、 m は 1～300 の整数であり、 Q^1 及び Q^2 は、互いに独立に、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる 1 以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数 1～20 の二価炭化水素基であり、 A は、有機金属化合物と非反応性である官能基、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基または原子であり、 B は水素原子、又は前記 A の選択肢から選ばれる基又は原子であり、但し、 A と B は異なる官能基であり、 b は 0 又は 1 であり、 B が水素原子の場合 b は 0 であり、 B が水素原子以外の場合 b は 1 である）。

20

【請求項 2】

有機金属化合物と非反応性である官能基が、シリル化ヒドロキシ基、ベンジル化ヒドロキシ基、シリル化 1, 2-エタンジオール基、ベンジル化 1, 2-エタンジオール基、アルコキシ基、アルケニル基、3 級アミノ基、シリル化 3 級アミノ基、ベンジル化 3 級アミノ基、4 級アンモニウム基、スチリル基、ニトロ基、アジド基、アリール基、アリールアルケニル基、シリル化フェノール基、及びシリル化チオール基から選ばれる、請求項 1 記載のシリコン化合物。

【請求項 3】

ラジカル重合性を有する官能基が、（メタ）アクリロイル基又は（メタ）アクリルアミド基である、請求項 1 又は 2 記載のシリコン化合物。

30

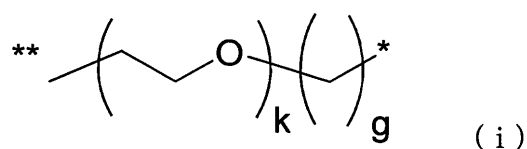
【請求項 4】

有機金属化合物と反応性を有する官能基または原子が、エポキシ基、カルボキシ基、イソシアネート基、アルコキシシリル基、ヒドロキシ基、1, 2-エタンジオール基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、フェノール基、及びチオール基から選ばれる基、又はハロゲン原子である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のシリコン化合物。

【請求項 5】

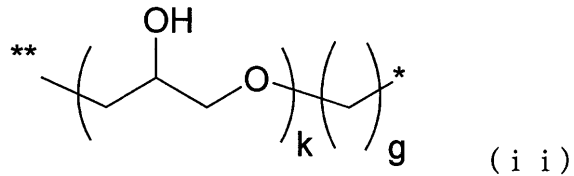
Q^1 及び Q^2 が、互いに独立に、下記（i）又は（ii）で示される基である、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のシリコン化合物

【化 2】



40

【化 3】



(式中、k は 0 ～ 6 の整数であり、k が 0 の場合、g は 1 ～ 4 の整数であり、k が 0 でない場合、g は 1 ～ 17 の整数であり、且つ、 $1 \leq 3k + g \leq 20$ であり、式中*で示される箇所は式 (I) のケイ素原子と結合しており、**で示される箇所が A 又は B と結合している)。

10

【請求項 6】

k が 1 であり、g が 1 ～ 4 の整数である、請求項 5 記載のシリコン化合物。

【請求項 7】

k が 0 である、請求項 5 記載のシリコン化合物。

【請求項 8】

A が、ヒドロキシル基、シリル化ヒドロキシル基、ベンジル化ヒドロキシル基、1, 2-エタンジオール基、シリル化 1, 2-エタンジオール基、ベンジル化 1, 2-エタンジオール基、アルコキシ基、アルケニル基、1 級アミノ基、3 級アミノ基、シリル化 3 級アミノ基、4 級アンモニウム基、及びハロゲン原子から選ばれる、請求項 2 ～ 7 のいずれか

20

【請求項 9】

A がシリル化ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルケニル基、ベンジル化ヒドロキシル基、ヒドロキシル基、1 級アミノ基、及び 3 級アミノ基から選ばれる基であり、B が水素原子、又は (メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基、ヒドロキシル基、1 級アミノ基、3 級アミノ基、エポキシ基、及びアルコキシシリル基から選ばれる基であり、但し A と B は異なる官能基又は原子である、請求項 8 記載のシリコン化合物。

【請求項 10】

A 及び B のうちいずれかがラジカル重合性を有する官能基である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載のシリコン化合物。

30

【請求項 11】

請求項 10 記載のシリコン化合物のラジカル重合性官能基の付加重合から導かれる繰返し単位を含む重合体。

【請求項 12】

請求項 10 記載のシリコン化合物のラジカル重合性官能基と、これと重合性の基を有する他の化合物との重合から導かれる繰返し単位を含む共重合体。

【請求項 13】

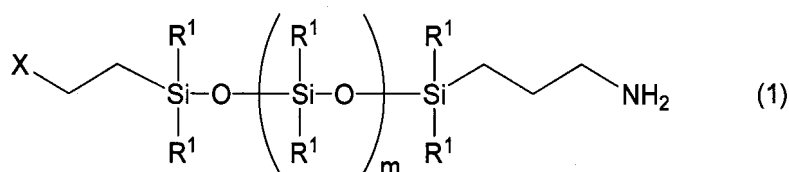
請求項 12 記載の共重合体からなる眼科デバイス。

【請求項 14】

下記一般式 (1) で表される、末端アミノ基および他の末端官能基を有する、請求項 4

40

【化 4】



(ここで m は 1 ～ 300 の整数であり、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1 ～ 10 の一価炭化水素基であり、X は $-Q^4B'$ で示される、炭素数 0 ～ 48 の有機官能基であり、 Q^4 は、単結合又は、アミド結合、エーテル結合

50

、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる 1 以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数 1 ～ 18 の二価炭化水素基であり、B' は、有機金属化合物と非反応性である官能基、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基である）。

【請求項 15】

下記一般式（1）において、m が 1 ～ 6 の整数であり、R¹ は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1 ～ 6 の一価炭化水素基である、請求項 14 記載のシリコン化合物。

【請求項 16】

X が、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニル基、2 級アミノ基、3 級アミノ基、4 級アンモニウム基、ハロゲン原子、ニトロ基、アジド基、エポキシ基、アリール基、アリールアルケニル基、フェノール基、チオール基、カルボキシ基、およびこれら基の一つで置換された C₁ ～ C₄₈ アルキル基から選ばれた有機官能基であり、アルキル基の炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断されていてもよい、請求項 15 記載の化合物。

【請求項 17】

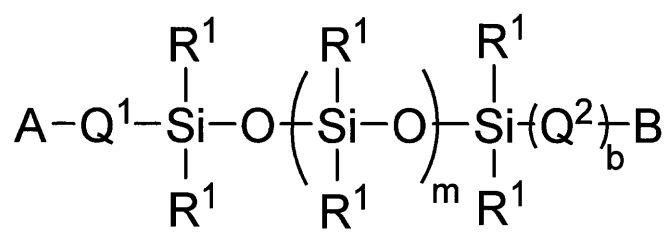
アルコキシ基がメトキシ基あるいはエトキシ基であり、アルケニル基がビニル基またはアリル基であり、アリールアルケニル基がスチリル基であり、C₁ ～ C₄₈ アルキル基の炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断されていない、あるいは 1 以上の酸素原子で中断されている、請求項 16 記載の化合物。

【請求項 18】

X がヒドロキシ基、アルコキシ基、3 級アミノ基、およびこれらの基の一つで置換された C₂ ～ C₁₀ アルキル基から選ばれる鎖である、請求項 16 ～ 17 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 19】

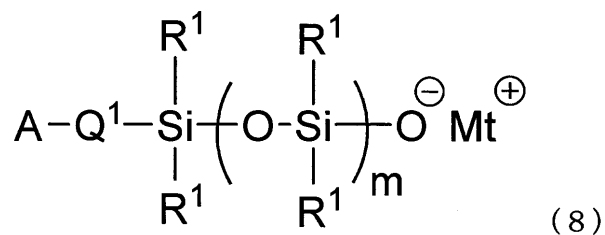
下記式（I）で表されるシリコン化合物を製造する方法であって、
【化 5】



（式（I）中、R¹ は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1 ～ 10 の一価炭化水素基であり、m は 1 ～ 300 の整数であり、Q¹ 及び Q² は、互いに独立に、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる 1 以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数 1 ～ 20 の二価炭化水素基であり、A は、有機金属化合物と非反応性である官能基、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基または原子であり、B は水素原子、又は前記 A の選択肢から選ばれる基又は原子であり、但し、A と B は異なる官能基又は原子であり、b は 0 又は 1 であり、B が水素原子の場合 b は 0 であり、B が水素原子以外の場合 b は 1 である）

該製造方法が、下記式（8）で表されるシロキサント

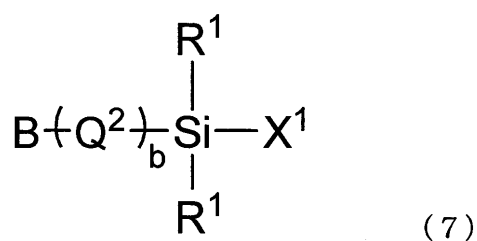
【化 6】



(R^1 、 Q^1 、 m 、及び A は上記の通りであり、 Mt はアルカリ金属原子である)
 下記式 (7) で表されるハロゲン化シリル化合物と

10

【化 7】



20

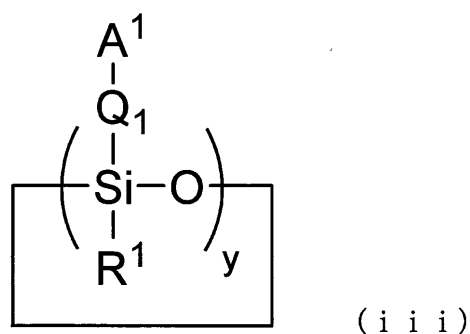
(R^1 、 Q^2 、 b 及び B は上記の通りであり、 X^1 はハロゲン原子である)
 を反応させて

上記式 (I) で表されるシリコン化合物を得る工程を含む、前記製造方法。

【請求項 20】

請求項 19 記載の製造方法であって、該製造方法が、
 下記式 (iii) で表される環状シロキサン

【化 8】



30

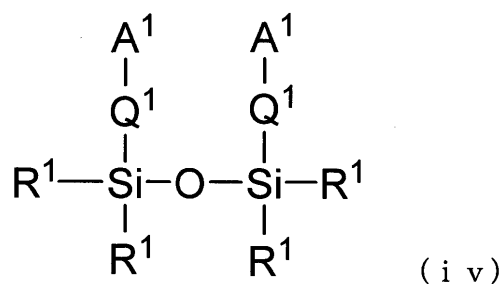
(y は 3 ~ 10 の整数であり、 R^1 及び Q^1 は上記の通りであり、 A^1 は有機金属化合物
 と非反応性である官能基である)

又は、

40

下記式 (iv) で表されるジシロキサンと

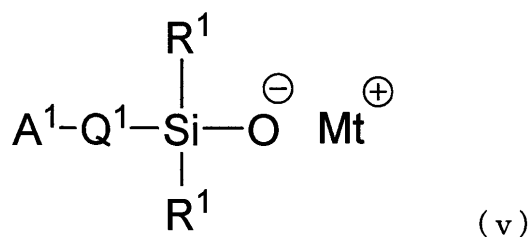
【化 9】



10

(R^1 、 Q^1 、及び A^1 は上記の通りである)
 有機金属化合物とを反応させて下記式 (v)

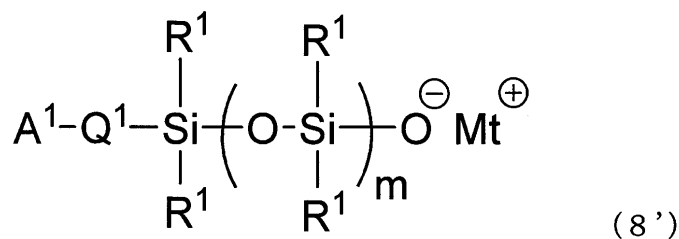
【化 10】



20

(R^1 、 Q^1 、 Mt 及び A^1 は上記の通りである)
 で表される金属シリケート化合物を得る工程、
 上記式 (v) で表される金属シリケート化合物と環状シロキサンとを反応させて下記式 (8')

【化 11】



30

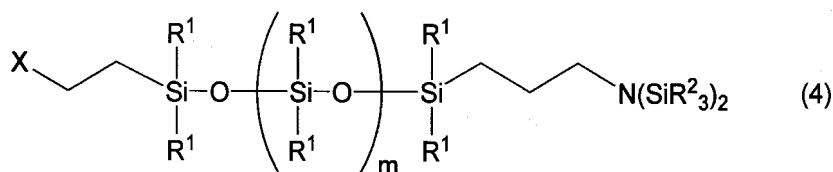
(R^1 、 Q^1 、 m 、 Mt 、及び A^1 は上記の通りである)
 で表されるシロキサンを得る工程、及び
 上記式 (8') で表されるシロキサンと上記式 (7) で表されるハロゲン化シリル化合物
 とを反応させて上記式 (I) で表されるシリコン化合物を得る工程を含む、前記製造方
 法。

【請求項 21】

40

下記式 (4) で表される化合物を

【化 12】



(式中、 m が1～6の整数であり、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結
 合を有してよい炭素数1～6の一価炭化水素基であり、 X は炭素数0～48の有機官能基

50

であり、 R^2 は $C_1 \sim 3$ アルキル基である)

脱シリル化反応させることにより一般式 (1) で表されるシリコーンを得る工程を含む、請求項 14～17 のいずれか 1 項に記載の化合物の製造方法。

【請求項 22】

脱シリル化反応をアルコール存在下で行う、請求項 21 記載の製造方法。

【請求項 23】

アルコールが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、および 1-ブタノールから選ばれる、請求項 22 に記載の製造方法。

【請求項 24】

脱シリル化反応を酸触媒の存在下で行う、請求項 21～23 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

10

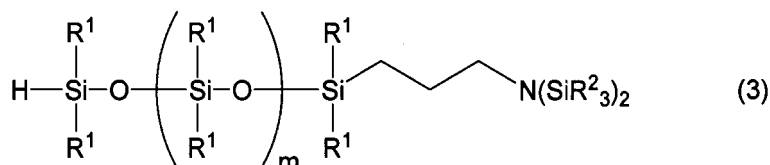
【請求項 25】

酸触媒が水中での酸解離定数 (pK_a) が 2.0 以上で表される酸である、請求項 24 記載の製造方法。

【請求項 26】

下記式 (3) で表される

【化 13】



20

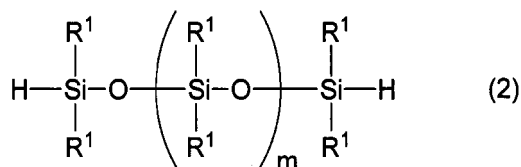
(式中、 m が 1～6 の整数であり、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1～6 の一価炭化水素基であり、 R^2 は $C_1 \sim 3$ アルキル基である)

請求項 9 記載のシリコーン。

【請求項 27】

下記一般式 (2) で表されるジハイドロジェンポリシロキサンと

【化 14】



30

(式中、 m が 1～6 の整数であり、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1～6 の一価炭化水素基である)

下記式 (6) で表わされるビス(トリ $C_1 \sim 3$ アルキルシリル) アリルアミン

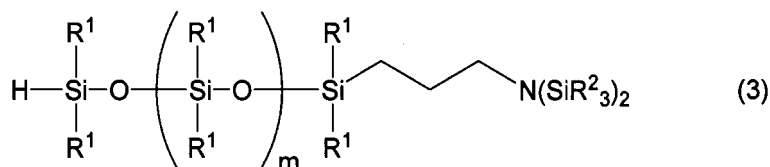


40

(式中、 R^2 は $C_1 \sim 3$ アルキル基である)

を付加反応させて、一般式 (3)

【化 15】



(式中、 m 、 R^1 及び R^2 は上記の通りである)

50

で表されるシリコーンを製造する方法。

【請求項 28】

付加反応を、塩化白金酸あるいはカルステッド触媒の存在下で、上記ジハイドロジェンポリシロキサンに上記ビス（トリ C₁ ~₃ アルキルシリル）ア릴アミンを滴下して行う、請求項 27 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、両末端に異なる官能基を有する直鎖オルガノポリシロキサン及びその製造方法に関する。また本発明は、末端アミノ基および他の末端官能基を有するポリシロキサン化合物及びその製造方法を提供する。

10

【背景技術】

【0002】

従来より、有機官能基を含有するオルガノポリシロキサンは、塗料、成形材料、医療用材料、各種コーティング材料等の分野で樹脂改質剤として広く利用され、有機樹脂に耐熱性、耐候性、離型性、成形加工性、及び耐熱衝撃性等の特性を付与するものである。

【0003】

このような有機官能基を含有するオルガノポリシロキサンとして、特許文献 1 にはジメチルポリシロキサンの両末端に官能基を有する化合物が記載されている。また、特許文献 2 には側鎖に官能基を有するメチルポリシロキサンが提案されている。しかし、これらのオルガノポリシロキサンはいずれも、1 種類の官能基しか有さない。

20

【0004】

1 種類の官能基を両末端及び／又は側鎖に有するオルガノポリシロキサンは、その官能基に応じた特性を有するものであり、複数の官能基がもつ様々な特性をオルガノポリシロキサンに与えることは困難である。また、同一の官能基のみでは、官能基の種類による反応性の差を利用することができないので、架橋方法を分けたり、重合と架橋を分けて使用するなどの反応の精密な制御が困難である。

【0005】

特許文献 3 には、異なる種類の官能基を 1 分子内に有するオルガノポリシロキサンが記載されている。特許文献 3 は、側鎖型ハイドロジェンポリシロキサンに異なるアシル化合物を反応させることで側鎖に異なる官能基を有する異種官能オルガノポリシロキサンを製造することを記載している。

30

【0006】

しかし、上記特許文献 3 に記載のオルガノポリシロキサンは立体障害の大きい側鎖に官能基を有すること、導入される官能基が平均として存在しており、構造明確ではないことから反応の精密な制御が十分とは言えない。

【0007】

また、特許文献 4 には、医療用デバイス材料として有用である、末端に親水基と重合性基を有するオルガノシロキサンが記載されている。特許文献 4 は、両末端型ハイドロジェンシロキサンに第一のアシル化合物を反応させることで第一の官能基を導入し、精製を経て第一の官能基とハイドロジェンシリル基を有する異種末端オルガノシロキサンを合成し、更に残るハイドロジェンシリル基と第二のアシル化合物を反応させて両末端に異なる官能基を有するオルガノシロキサンを製造する方法を記載している。

40

【0008】

しかし特許文献 4 に記載の製造方法では、第一の官能基とハイドロジェンシリル基とを有するオルガノシロキサンを得る工程において、蒸留やカラム精製が必要である。該方法では、その原理的に低分子のオルガノシロキサンしか製造することができない。そのため、特許文献 4 に記載の製造方法で得られる化合物では、シロキサンの含有率は低いものとなる。該シロキサンを原料として使用しても、シロキサンの特性を重合体等に十分に付与することができない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭58-217515号公報

【特許文献2】特許第3779187号公報

【特許文献3】特許第3063712号公報

【特許文献4】特表2014-505067号公報

【特許文献5】特開2009-256660号公報

【特許文献6】特開平2-49793号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

異なる官能基を末端に有するオルガノポリシロキサン化合物は、樹脂改質剤や医療用デバイス材料などの分野において有用であるが、構造明確かつシロキサンの特性を十分に生かせる材料が存在していないのが現状である。

【0011】

また、さまざまな末端アミノ官能性シリコン化合物が公知であるが、これらはアミノ基を両末端に有する両末端アミノ官能性シリコン化合物や片末端のみに官能基を有する片末端アミノ官能性シリコン化合物である（特許文献5，6）。片末端にアミノ基を有し、もう片末端に他の末端官能基を有するシリコン化合物は、単一化合物における二つの官能基の反応性の違いにより異なる2の基質と反応を行うことができるため、樹脂改質剤として有用であると考えられるが、ほとんど検討されていないのが現状である。

20

【0012】

例えば、[1] 両末端アミノ官能性シリコンと両末端カルビノール官能性シリコンをトリフルオロメタンスルホン酸存在下で反応させることにより、末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコンを製造する方法が考えられる。

【0013】

また、[2] ビニル化合物と大過剰の両末端ハイドロジェンシリコンを白金触媒存在下で反応させた後に、蒸留等で精製し、これとアリルアミンを反応させて、末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコンを製造する方法が考えられる。

30

【0014】

しかし、前項[1]の方法では、1分子内に異種の官能基を有するものを選択的に得ることは困難であり、また、その単離も生成物の構造の分布の広さから現実的ではない。前項[2]の方法では、片末端にハイドロジェンを残す為には、ビニル化合物に対し大過剰の両末端ハイドロジェンポリシロキサンが必要になること、その後の精製が難しいこと、およびアリルアミンが触媒毒であるために白金触媒が多量に必要となり、現実的ではない。さらには、アリルアミンと-SiHとの脱水素が副反応として起こるため、末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコンの純度は高くない。

【0015】

上記の方法では末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコン化合物を高い純度で合成することが困難である故に、高い純度の末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコン化合物や、その製造方法が求められている。

40

【0016】

従って本発明は、ポリシロキサンの両末端に異なる官能基を有し、十分なシロキサン含有率を有する異種末端官能オルガノポリシロキサン化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、末端アミノ基および他の末端官能基を有するポリシロキサン化合物及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、第一の有機官能基を有する環

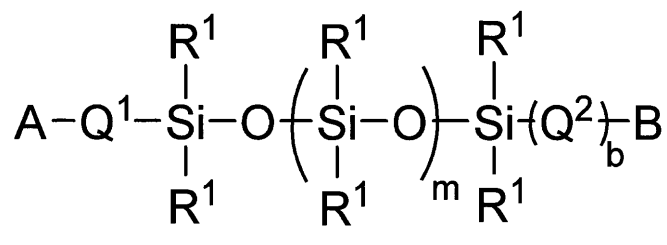
50

状シロキサン又はジシロキサンと有機金属化合物とを反応させる工程、該工程により得られる金属シリケート化合物と第二の有機官能基を有するハロゲン化シリル化合物とを反応させる工程を含む製造方法により、両末端に異なる有機官能基を有し、且つ、シロキサンの含有率を制御したシリコン化合物を製造できることを見出し、本発明を成すに至った。

【0018】

すなわち本発明は、下記一般式（I）で表されるシリコン化合物を提供する。

【化1】



10

（式（I）中、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 m は1～300の整数であり、 Q^1 及び Q^2 は、互いに独立に、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる1以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数1～20の二価炭化水素基であり、 A は、有機金属化合物と非反応性である官能基、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基または原子であり、 B は水素原子、又は前記 A の選択肢から選ばれる基又は原子であり、但し、 A と B は異なる官能基又は原子であり、 b は0又は1であり、 B が水素原子の場合 b は0であり、 B が水素原子以外の場合 b は1である）。

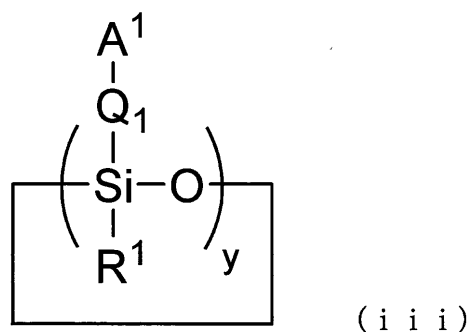
20

【0019】

また、本発明は上記一般式（I）で表されるシリコン化合物の製造方法を提供する。

該製造方法は、下記式（iii）で表される環状シロキサン

【化2】



30

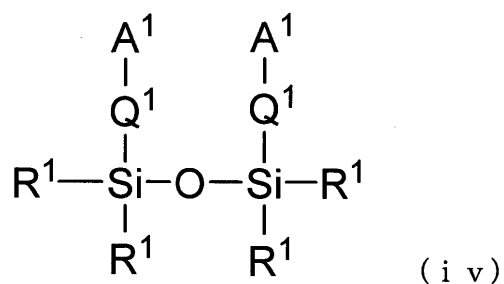
（ y は3～10の整数であり、 R^1 及び Q^1 は上記の通りであり、 A^1 は有機金属化合物と非反応性である官能基である）

40

又は、

下記式（iv）で表されるジシロキサンと

【化 3】

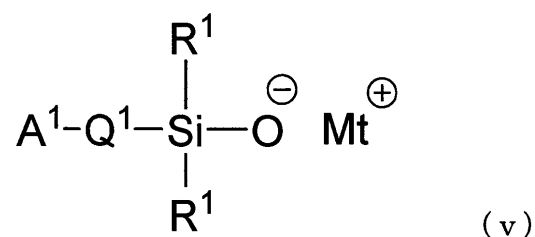


10

(R^1 及び Q^1 は上記の通りであり、 A^1 は有機金属化合物と非反応性である官能基である)

有機金属化合物とを反応させて下記式 (v)

【化 4】



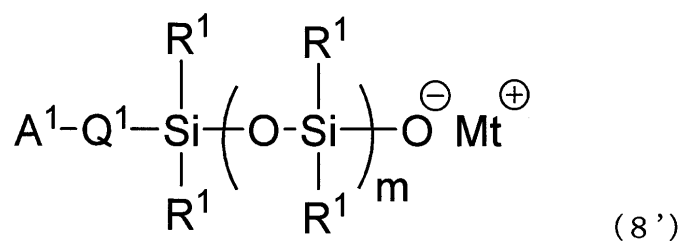
20

(R^1 及び Q^1 は上記の通りであり、 Mt はアルカリ金属原子であり、 A^1 は有機金属化合物と非反応性である官能基である)

で表される金属シリケート化合物を得る工程、

次いで、上記式 (v) で表される金属シリケート化合物と環状シロキサンとを反応させて下記式 (8')

【化 5】



30

(R^1 、 Q^1 、 m 、及び Mt は上記の通りであり、 A^1 は有機金属化合物と非反応性である官能基である)

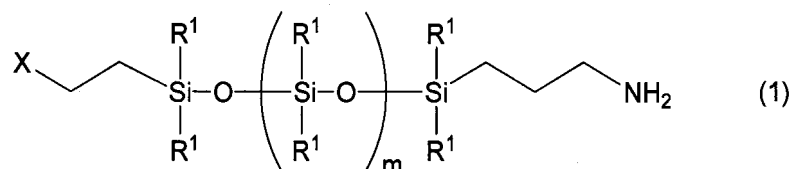
で表されるシロキサンを得る工程、及び、上記式 (8') で表されるシロキサンとハロゲン化シリル化合物とを反応させる工程を含む (以下において製造方法 A ということがある)。

40

【0020】

さらに本発明は、下記一般式 (1) で表される

【化 6】



(ここで m は 1 ~ 6 の整数を示し、 X は炭素数 0 ~ 48 の有機官能基を示し、 R^1 は、互

50

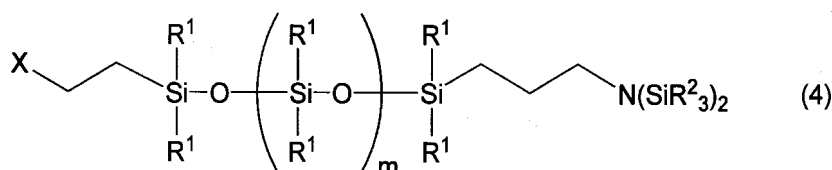
に独立に、炭素数 1～6 の置換又は非置換の炭化水素基を示す)

末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコン化合物及びその製造方法を提供する(以下において製造方法 B ということがある)。

【0021】

上記一般式(1)で表される末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコン化合物は、下記式(4)で表される化合物

【化7】



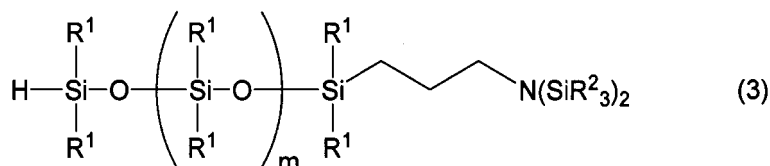
10

(式中、m、X、および R^1 は上記の通りであり、 R^2 は $\text{C}_{1\sim3}$ アルキル基である)を脱シリル化反応させることにより製造される。

【0022】

上記一般式(4)で表わされる化合物は、下記一般式(3)で表されるハイドロジェンシリコンと

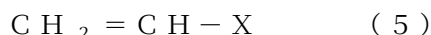
【化8】



20

(式中、m、 R^1 及び R^2 は前述の通りである)

下記式(5)で表される、有機官能基と二重結合を併せ持つ化合物とを付加反応させて得ることができる。

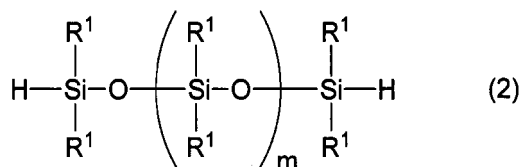


(式中、Xは前述の通りである。)

30

上記式(3)で表わされる化合物は、下記一般式(2)で表わされる化合物

【化9】



(式中、m、及び R^1 は前述の通りである)の一方の末端の $\text{Si}-\text{H}$ に、下記式(6)で表されるビス(トリ $\text{C}_{1\sim3}$ アルキルシリル)アシルアミンを付加反応させることにより製造される。

40



(式中、 R^2 は前述の通りである。)

【発明の効果】

【0023】

本発明のシリコン化合物は、両末端に異なる官能基を有する。本発明の製造方法に従えば、反応の精密な制御が可能であり、得られるシリコン化合物が有するシロキサン含有量を適宜調整することができる。従って、本発明のシリコン化合物は、樹脂改質剤や医療用デバイス材料として有用であり、これらの用途においてポリシロキサンの特性を十分に付与することができる。

50

【0024】

さらに、化合物（４）から上記式（１）で表される末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコンを得る本発明の方法によって、上記式（１）で表されるシリコンを非常に高純度で製造することができる。従来知られているハイドロジェンポリシロキサンとアミン類との反応ではアミノ基による脱水素反応が多く起こるが、驚くべきことに本発明の製造方法では生成したアミノ基による脱水素反応は極僅かであり、高純度で末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコンを得ることができる。脱シリル化反応を促進するために酸を作用させてもシロキサン鎖の切断が非常に少なく、シリル基のみが選択的に脱シリル化されるため、上記一般式（１）で表される目的化合物を高純度で製造することができる。さらに、脱シリル化は特定のアルコールと特定の酸触媒を最適な組み合わせとすることでより良好に進行することも見出された。

10

一つの片末端にアミノ基を有し、他方の片末端に他の末端官能基を有するシリコン化合物は、単一化合物における二つの官能基の反応性の違いにより異なる２の基質と反応を行うことができる。例えば、アミノ基と反応する基を有する樹脂と該化合物とを反応させることによって、当該他の末端官能基を樹脂に導入することができる。アミノ基と反応する基を有する樹脂と、当該他の官能基と反応する基を有する樹脂が混在する系において、夫々の樹脂を選択的に改質できる。このように、本発明に従い、片末端にアミノ基を有し、他方の片末端に他の末端官能基を有するシリコン化合物は、樹脂改質剤として有用である。

また、上記式（３）で表される化合物の本発明の製造方法により、上記式（３）で表される化合物を高純度で製造することができる。

20

本発明において、純度は、特定の一の構造を有する（即ち、 m が特定の一つの整数であり、 X 、 R^1 、 R^2 および R^3 が夫々特定の一の基である）化合物が、GPCまたはGCクロマトグラムにおいて９０％以上、好ましくは９５％以上のピーク面積を占めることである。対象物が高分子量である場合、たとえば式（１）または（４）の化合物はGPCにより分析され、低分子量である場合、例えば式（１）、式（２）または（３）の化合物はGCによって分析される。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図１】実施例Ｂ１における生成物の ^1H-NMR チャートである。

30

【図２】実施例Ｂ２における生成物の ^1H-NMR チャートである。

【図３】実施例Ｂ３における減圧留去の残留物の ^1H-NMR チャートである。

【図４】実施例Ｂ３における減圧留去の残留物のGPCチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

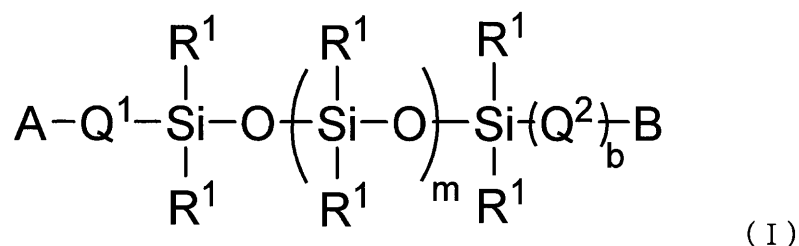
以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0027】

本発明は下記一般式（Ⅰ）で表されるシリコン化合物である。

【化１０】

40



（式（Ⅰ）中、 R^1 は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数１～１０の一価炭化水素基であり、 m は１～３００の整数であり、 Q^1 及び Q^2 は、互いに独立に、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合

50

から成る群より選ばれる 1 以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数 1～20 の二価炭化水素基であり、A は、有機金属化合物と非反応性である官能基、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基または原子であり、B は水素原子、又は前記 A の選択肢から選ばれる基又は原子であり、但し、A と B は異なる官能基又は原子であり、b は 0 又は 1 であり、B が水素原子の場合 b は 0 であり、B が水素原子以外の場合 b は 1 である）。

【0028】

上記式 (I) において、 R^1 は、互いに独立に、非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1～20、好ましくは炭素数 1～10、さらに好ましくは炭素数 1～8、特に好ましくは炭素数 1～6 の一価炭化水素基、又は、これら一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部が官能基又はハロゲン原子で置換されている基である。非置換の一価炭化水素基としては、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、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、及びトリル基等のアリール基；ビニル基、及びアリル基等のアルケニル基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられる。これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、アミノアルキル基、アミド基、アルキルアミド基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、及びアルコキシカルボニルアルキル基等の官能基、又は、塩素、及びフッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。好ましくは、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、及びこれらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基である。

【0029】

上記式 (I) において、m は 1～300 の整数であり、好ましくは 2～200 の整数であり、更に好ましくは 3～100 の整数であるが、これは特に限定されるものではない。目的とするシリコン化合物の特性に応じて適宜選択されればよい。

【0030】

上記式 (I) において A と B は異なる官能基又は原子である。A と B は異なる官能基又は原子であればよく、その組合せは目的とするシリコン化合物の機能に応じて適宜選択されればよい。好ましくは、a) A が有機金属化合物と非反応性である官能基であり、B が水素原子、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子である組合せ、b) A がラジカル重合性を有する官能基であり、B が水素原子、有機金属化合物と非反応性である官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子である組合せ、あるいは、c) A が有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子であり、B が水素原子、または、A とは異なる、有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子である組合せである。

【0031】

上記式 (I) において、有機金属化合物と非反応性の官能基は、シリル化ヒドロキシル基、ベンジル化ヒドロキシル基、シリル化 1, 2-エタンジオール基、ベンジル化 1, 2-エタンジオール基、アルコキシ基、アルケニル基、3 級アミノ基、シリル化 3 級アミノ基、ベンジル化 3 級アミノ基、4 級アンモニウム基、スチリル基、ニトロ基、アジド基、アリール基、アリールアルケニル基、シリル化フェノール基、シリル化チオール基である。

【0032】

ラジカル重合性官能基としては、例えば (メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基などが挙げられる。

【0033】

有機金属化合物と反応性の官能基としては、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、イソシアネート基、アルコキシシリル基、ヒドロキシル基、1, 2-エタンジオール基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、フェノール基、チオール基などが挙げられる。有機金属化合物と反応性の原子とは、例えばハロゲン原子である。

【0034】

好ましくは、Aは、ヒドロキシ基、シリル化ヒドロキシ基、ベンジル化ヒドロキシ基、1, 2-エタンジオール基、シリル化1, 2-エタンジオール基、ベンジル化1, 2-エタンジオール基、アルコキシ基、アルケニル基、1級アミノ基、3級アミノ基、シリル化3級アミノ基、4級アンモニウム基、及びハロゲン原子から選ばれるのがよい。

【0035】

好ましい組合せは、Aがシリル化ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニル基、ベンジル化ヒドロキシ基、ヒドロキシ基、1級アミノ基、及び3級アミノ基から選ばれる基であり、Bが水素原子、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、ヒドロキシ基、1級アミノ基、3級アミノ基、エポキシ基、及びアルコキシシリル基から選ばれる基であるのがよい。但しAとBは異なる官能基である。

10

【0036】

別の好ましい組合せは、Aが、シリル化3級アミノ基、ベンジル化3級アミノ基、4級アンモニウム基、及びハロゲン原子から選ばれ、且つ、Bが(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、エポキシ基、及びアルコキシシリル基から選ばれる基であるのがよい。

【0037】

また、本発明は特には、A及びBのうちいずれかがラジカル重合性官能基であるシリコン化合物を提供する。該シリコン化合物は後述するコポリマーと重合させることにより無色透明な重合体を与えることができ、眼科デバイスを提供するために好適に機能することができる。

20

【0038】

上記式(I)において、 Q^1 及び Q^2 は、互いに独立に、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる1以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数1~20の二価炭化水素基である。該二価炭化水素基としては、エチレン、1, 3-プロピレン、1-メチルプロピレン、1, 1-ジメチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1, 2-ジメチルプロピレン、1, 1, 2-トリメチルプロピレン、1, 4-ブチレン、2-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン、3-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン、2, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン、2, 2, 3-トリメチル-1, 4-ブチレン、1, 5-ペンチレン、1, 6-ヘキサニレン、1, 7-ヘプタニレン、1, 8-オクタニレン、1, 9-ノナニレン、1, 10-デカニレン等の2価の基、及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、アミノアルキル基、アミド基、アルキルアミド基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基等で置換された基、及び、塩素、フッ素等のハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキレン基等が挙げられる。エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン-プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが挙げられる。

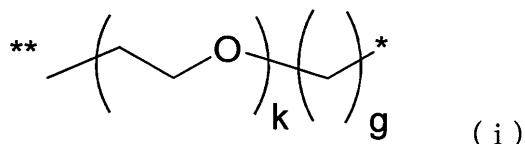
30

【0039】

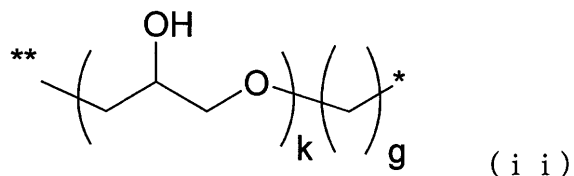
Q^1 及び Q^2 は互いに独立に、好ましくは下記(i)又は(ii)で示される。

40

【化11】



【化 1 2】



式 (i) 及び (i i) 中、k は 0 ～ 6 の整数であり、k が 0 の場合、g は 1 ～ 4 の整数であり、k が 0 でない場合、g は 1 ～ 17 の整数であり、且つ、 $1 \leq 3k + g \leq 20$ であり、式中 * で示される箇所が式 (I) のケイ素原子と結合しており、** で示される箇所が A 又は B と結合している。k が 0 でない場合、好ましくは、k が 1 であり、g が 1 ～ 4 の整数であるのがよい。

10

【0040】

Q^1 及び Q^2 は特に好ましくは、酸素原子及び窒素原子を有さず、非置換である二価の炭化水素基であるのがよい。すなわち、上記式 (i) 及び (i i) において $k = 0$ である構造が好ましい。該構造としては、メチレン、エチレン、プロピレン、又はブチレン基であるのがよく、特に好ましくはプロピレン基である。

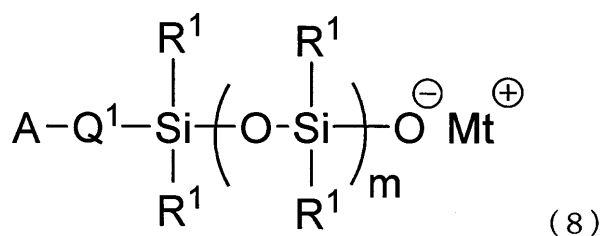
【0041】

本発明は更に上記式 (I) で示されるシリコン化合物の製造方法を提供する。

本発明の製造方法（製造方法 A）は、下記式 (8) で表される化合物と

20

【化 1 3】

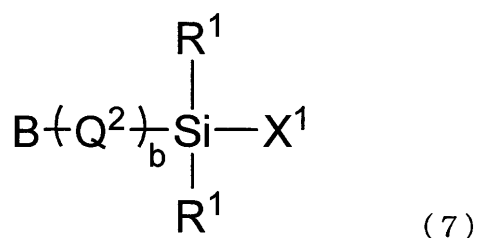


(R^1 、 Q^1 、m 及び A は上記の通りであり、Mt はアルカリ金属原子であり、例えばリチウムである)

30

下記式 (7) で表されるハロゲン化シリル化合物と

【化 1 4】



40

(R^1 、 Q^2 、b 及び B は上記の通りであり、 X^1 はハロゲン原子であり、例えば、塩素原子、フッ素原子、又は臭素原子であり、好ましくは塩素原子である) を反応させて

上記式 (I) で表されるシリコン化合物を得る工程を含む。

【0042】

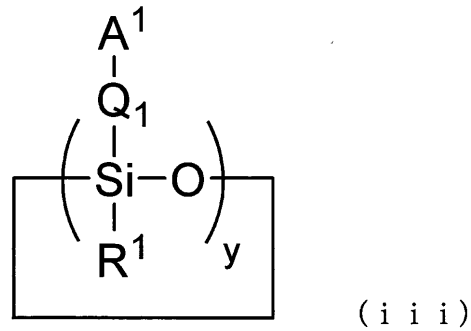
上記反応は従来公知の方法に従い行うことができる。上記式 (7) で表されるハロゲン化シリル化合物の添加量は、上記式 (8) で表される化合物 1 モルに対し 0.8 ～ 2.0 モルとなる量比が好ましく、より好ましくは 0.9 ～ 1.5 モルとなる量比が好ましく、さらに好ましくは 1.0 ～ 1.2 モルとなる量比が好ましい。

50

【0043】

更に本発明の製造方法Aは、下記式 (iii) で表される環状シロキサン

【化15】



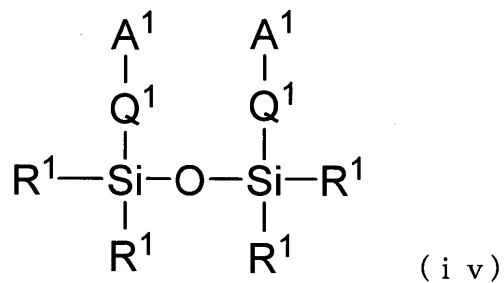
10

(yは3～10の整数であり、R¹及びQ¹は上記の通りであり、A¹は有機金属化合物と非反応性である官能基または原子である。)

又は、

下記式 (iv) で表されるジシロキサンと

【化16】



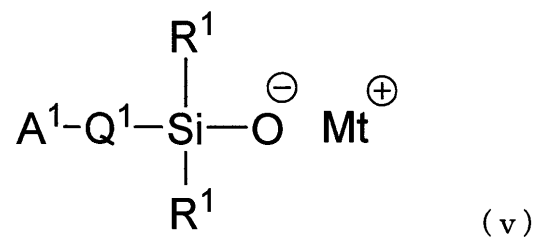
20

(R¹及びQ¹は上記の通りであり、A¹は有機金属化合物と非反応性である官能基または原子である。)

30

有機金属化合物とを反応させて下記式 (v)

【化17】

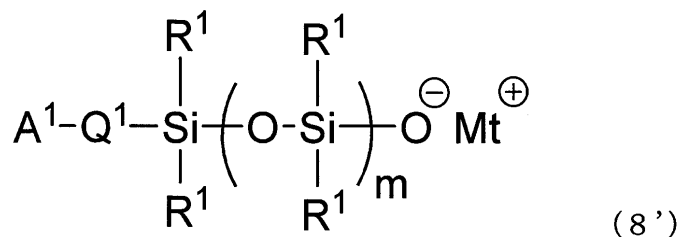


(R¹、Q¹、及びMtは上記の通りであり、A¹は有機金属化合物と非反応性である官能基または原子である。)

40

で表される金属シリケート化合物を得て、次いで、上記式 (v) で表される金属シリケート化合物とヘキサメチルシクロトリシロキサン等の環状シロキサンとを反応させて下記式 (8')

【化 18】



(R^1 、 Q^1 、 m 、及び Mt は上記の通りであり、 A^1 は有機金属化合物と非反応性である官能基または原子である) 10

で表されるシロキサンを得る工程を含む。

なお、上記工程において、上記式 (v) で表される金属シリケート化合物と反応させる環状シロキサンは、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン等のアルキルシクロポリシロキサンであり、上記式 (iii) で表される環状シロキサンとは異なる化合物である。

【0044】

該工程では、上記式 (iii) 又は上記式 (iv) で示される化合物と有機金属化合物とを反応させる。そのため式 (iii) 及び (iv) において A は有機金属化合物と非反応性である官能基である。このとき A は、有機金属化合物との反応時に不活性（有機金属化合物と非反応性）であればよい。従って、不活性にさせるために反応性を有する官能基が従来公知の保護基で保護されたものでもよい。例えば、ヒドロキシル基やアミノ基の保護基としては、シリル基やベンジル基が挙げられる。これら保護基は有機金属化合物との反応後に従来公知の方法で除去されてもよい。例えば、シリル基は、水あるいはアルコール存在下で除去することができる。該反応は酸や塩基存在下で加速され得る。

20

【0045】

上記式 (iii) 又は (iv) で表される化合物は、従来公知の方法に従い製造することができる。例えば、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンあるいは1, 3-テトラメチルジシロキサンと不飽和結合を有する有機化合物とをヒドロシリル化反応させることで得ることができる。該反応は、従来公知の触媒下で行われてもよく、例えば、貴金属触媒、特に塩化白金酸から誘導される白金触媒が好適であり、更にはカルステッド触媒が好適である。反応は従来公知の方法に従い行えばよい。

30

【0046】

有機金属化合物は重合開始剤であり、環状シロキサンの開環重合に通常使用されるものであればよい。例えば、アルカリ金属原子を有する有機化合物であり、特に有機リチウム化合物である。有機リチウム化合物は、炭素-リチウム結合を有する化合物である。これらは従来公知の化合物であればよい。有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム等が例示される。特に、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素系化合物に希釈された有機リチウム化合物が好ましく、取扱い性や入手の容易さから n -ブチルリチウムのヘキサン溶液がより好ましい。また、有機金属化合物として有機マグネシウム化合物を使用することもできる。有機マグネシウム化合物とは、炭素-マグネシウム結合およびマグネシウム-ハロゲン結合を有する化合物である。

40

【0047】

有機金属化合物の量は、上記式 (iii) 又は上記式 (iv) で示されるシロキサン1モルに対して、1モルとなる量比であればよい。有機金属化合物の量が上記より多いと、有機金属化合物の副反応が起こるため好ましくない。また、上記下限値より少ないと、上記式 (iii) 又は上記式 (iv) で示されるシロキサンが残存してしまう恐れがあるため好ましくない。

【0048】

上記反応は、従来公知の方法に従い行うことができる。例えば、上記式 (iii) 又は

50

(iv) で表される化合物に、1 モル当量以下の有機金属化合物を添加して反応させ、続けてヘキサメチルシクロトリシロキサンを加えて反応させる。例えば、2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ(N, N-ジメチルアミノプロピル)シクロテトラシロキサンと BuLi を反応させると BuMe (C₃H₆NMe₂) SiOLi が生じる。これを開始剤としてヘキサメチルシクロトリシロキサンを開環し反応させて、上記式(8')で示される化合物を得る。さらにハロゲン化シリル化合物を添加し、反応させて、上記式(I)で示されるシリコン化合物を得る。有機金属化合物、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ハロゲン化シリル化合物の添加は、典型的には、約 0℃ から約 40℃ の温度で行われる。反応温度は特に限定されるものではないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。ヘキサメチルシクロトリシロキサンの反応の終点は、滴下終了後、加温下で熟成した後、原料ヘキサメチルシクロトリシロキサンの有無を、例えば GC 測定においてピークが消失したことで確認する。反応終点を GC 測定により確認することにより、ヘキサメチルシクロトリシロキサンが生成物中に残存しないためより高純度のシリコン化合物を得ることができる。

10

【0049】

上記反応はいずれも溶剤下で行って良い。溶剤は特に制限されるものでないが、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、トルエンなどの芳香族系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミドなどのケトン系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、等が好適に使用できる。

20

【0050】

反応終了後は、従来公知の方法に従い精製すればよい。例えば、有機層を水で洗浄した後、溶媒を除去することにより生成物を単離することができる。また減圧蒸留や活性炭処理などを使用してもよい。

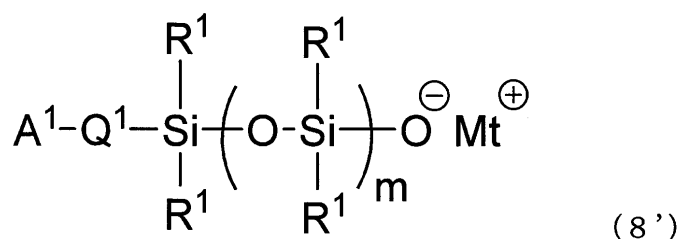
【0051】

以下、本発明の製造方法 A についてさらに詳細に説明する。

A-I) 本発明の製造方法 A の一つの態様は、

下記式(8')で表されるシロキサンと

【化19】

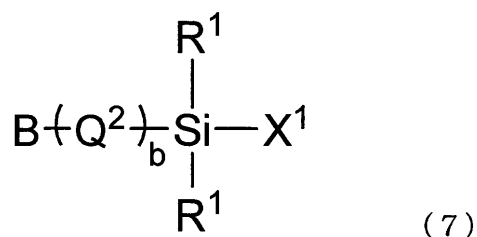


30

(R¹、Q¹、m、及び Mt は上記の通りであり、A¹ は有機金属化合物と非反応性である官能基である)

下記式(7)で表されるハロゲン化シリル化合物と

【化20】



40

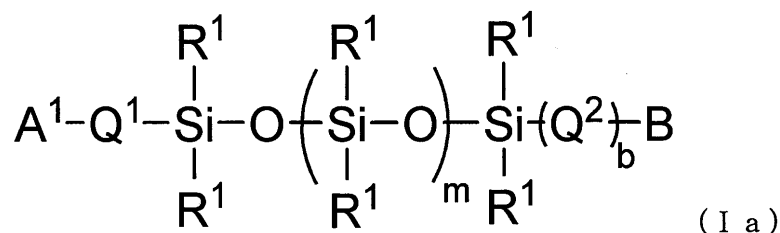
(R¹、Q²、は上記の通りであり、C はハロゲン原子であり、B は、水素原子、ラジカル重合性を有する官能基、有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子、又は、A¹

50

とは異なる、有機金属化合物と非反応性の官能基であり、bは0又は1であり、Bが水素原子の場合、bは0である)

を反応させて、下記式 (I a) で表されるシリコン化合物を得る工程を含む製造方法である。

【化 2 1】



10

(R、A¹、Q¹、Q²、B、b及びmは上記の通りである)

下記式 (8') で表されるシロキサンとハロゲン化シリル化合物との反応の条件等は上記した通りである。該工程により、片末端に有機金属化合物と非反応性である官能基を有し、他の官能基を他方の末端に有するシリコン化合物が得られる。

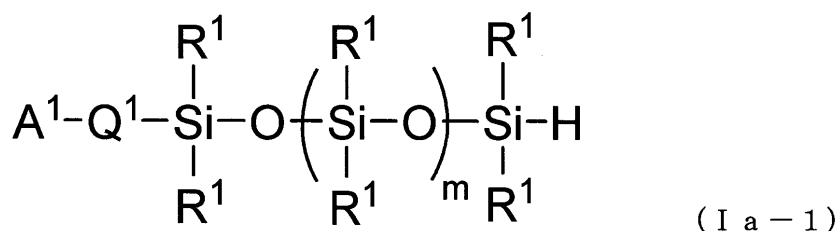
【0052】

A-I I) 本発明の製造方法 A の二つ目の態様は、

上記 A-I) に記載の工程により下記式 (I a-1) で表される、片末端に有機金属化合物と非反応性である官能基を有し、他方の末端に Si H 基を有するシリコン化合物を製造し、

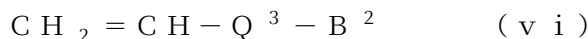
20

【化 2 2】



30

ついで、該式 (I a-1) で表される化合物と、下記式 (v i) で表される末端ビニル基を有する化合物とを付加反応させて

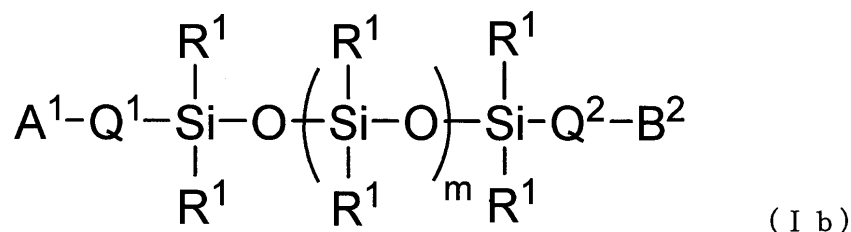


(式中、Q³は、単結合、又は、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる1以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数1～18の二価炭化水素基であり、B²はラジカル重合性を有する官能基、有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子、又は、式 (I a-1) の A¹とは異なる、有機金属化合物と非反応性の官能基である)

下記式 (I b) で表されるシリコン化合物を得る工程を含む製造方法である。

40

【化 2 3】



(R¹、A¹、Q¹、Q²、B²及びmは上記の通りである)

50

当該製造方法により、片末端（A¹）に有機金属化合物と非反応性である官能基を有し、他方の末端（B²）にラジカル重合性を有する官能基、有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子、又はA¹とは異なる、有機金属化合物と非反応性の官能基を有するシリコン化合物が得られる。

【0053】

上記式（v i）で表される化合物としては、例えば、2-アリルオキシエタノール（アリルグリコール）、アリルアミン、アリルオキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールアリルメチルエーテル、ジメチルアリルアミン、アリルグリシジルエーテル、3-ブテン酸、及びアリルイソシアネート等が挙げられる。また、上記以外の酸性官能基や塩基性官能基などを含んでもよい。

10

【0054】

上記式（v i）で表される化合物との付加反応は反応溶剤を使用せずに行うことが可能であるが、好ましくは反応溶剤を使用する。溶剤としては、たとえば、ヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル系溶剤、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、クロロホルム等の塩素系溶剤などが挙げられる。特に、トルエンのような芳香族炭化水素が最も好適である。溶剤の量は特に制限されず適宜調整すればよい。

20

【0055】

付加反応はヒドロシリル化触媒の存在下で行われるのがよい。ヒドロシリル化触媒は従来公知の触媒であればよい。例えば貴金属触媒、特に塩化白金酸から誘導される白金触媒が好適である。特に、塩化白金酸の塩素イオンを重曹で完全中和して白金触媒の安定性を向上させることがよい。触媒の添加量は上記付加反応を進行させるための触媒量であればよい。付加反応の温度も特に制限されるものでなく適宜調整すればよい。特に20℃～150℃、より好ましくは50℃～120℃がよい。反応時間は例えば1～12時間、好ましくは3～8時間がよい。

【0056】

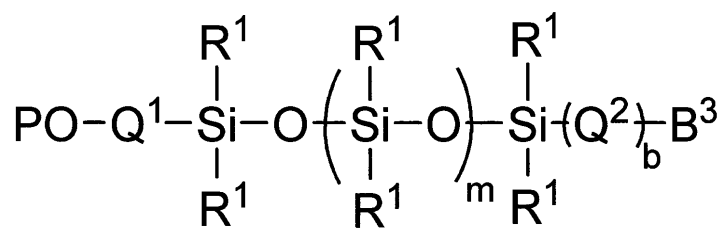
式（v i）で表される化合物の量は、一般式（I a-1）で表わされる化合物に対し過剰モルとなる量が好ましい。例えば一般式（I a-1）で表わされる化合物1モルに対し1.01～3モル、好ましくは1.05～2モル、さらに好ましくは1.1～1.5モルとなる量比が好ましい。

30

【0057】

A-I I I）本発明の製造方法Aの三つ目の態様は、上記A-I）に記載の工程により下記式（I a-2）で表される、末端にOP基を有するシリコン化合物を製造し（Pは水酸基の保護基である）、

【化24】



(I a-2)

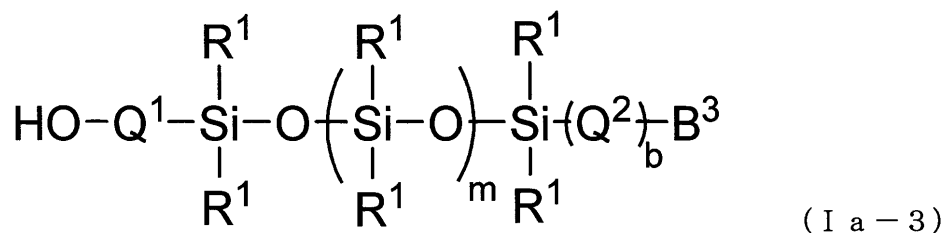
40

（上記式（I a-2）において、R¹、Q¹、Q²、b及びmは上記（1-1b）の通りであり、B³は、水素原子、有機金属化合物と反応性を有する官能基、又は、有機金属化合物と非反応性の官能基であり、bは0又は1であり、B³が水素原子の場合、bは0であり、Pは水酸基の保護基であり、例えば、トリメチルシリル基、ベンジル基等が挙げられる）

50

上記式 (I a-2) の化合物から保護基 P を除くことにより下記式 (I a-3) の化合物を得る工程を含む製造方法である。保護基を除く方法は従来公知の方法に従えばよい。

【化 25】

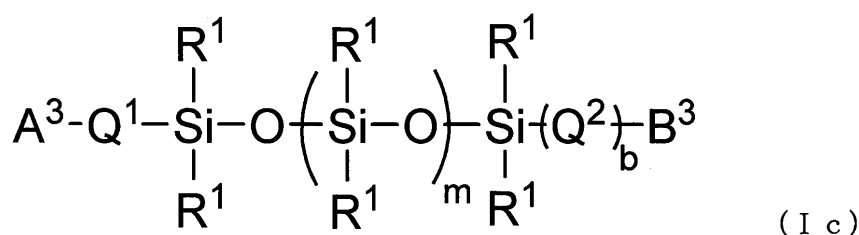


10

(R^1 、 Q^1 、 Q^2 、 m 、 B^3 、及び b は上記の通りである)

また、さらに、上記式 (I a-3) で表される化合物と、末端にラジカル重合性官能基を有するハロゲン化合物、例えば (メタ) アクリル酸クロリド等を反応させて、下記式 (I c) で表される化合物を得ることができる。該反応は従来公知の方法に従い行えばよい。

【化 26】



20

(上記式 (I c) において、 R^1 、 Q^1 、 Q^2 、 m 、 B^3 は上記の通りであり、 A^3 はラジカル重合性を有する官能基である)

該製造方法により、片末端にラジカル重合性官能基を有し、他方の末端に他の官能基を有するシリコン化合物を得ることができる。

【0058】

A-I V) 本発明の製造方法 A の四つ目の態様は、上記 A-I) 又は A-II) に記載の工程により、片末端にシリル化ヒドロキシ基、ベンジル化ヒドロキシ基、シリル化 1, 2-エタンジオール基、ベンジル化 1, 2-エタンジオール基、又はベンジル化 3 級アミノ基等の保護された官能基を有するシリコン化合物を製造し、該官能基から保護基を除く工程を含む製造方法である。該製造方法により、片末端 (A) に有機金属化合物と反応性を有する官能基を有し、他方の末端 (B) に、水素原子、ラジカル重合性を有する官能基、有機金属化合物と非反応性を有する官能基、又は、A とは異なる有機金属化合物と反応性を有する官能基又は原子を有するシリコン化合物を与えることができる。

30

【0059】

保護基の除去は従来公知の方法に従えばよい。例えば、シリル基は、水あるいはアルコール存在下で除去することができる。好ましくはアルコール中であり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、イソブタノール、及び 1-ブタノール等が好適に使用される。特にイソプロピルアルコールが好ましい。該反応は酸や塩基存在下で行っても良い。酸触媒は特に制限されるものでなく、脱シリル化のために従来使用される触媒であればよい。例えば、酢酸、アクリル酸、パラニトロ安息香酸、フマル酸、及びカルボン酸型等の固体酸触媒等が挙げられる。特に、酢酸が最も好適である。酸触媒の量、反応温度等は特に制限されるものでなく、従来公知の方法に従えばよい。

40

【0060】

より詳細には、本発明の製造方法の一例としては、上記式 (i i i) 又は上記式 (i v) で示されるシロキサンを 50 質量% のトルエンで希釈し、1 モル当量の n -ブチルリチ

50

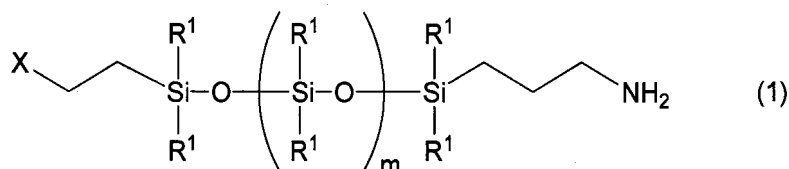
ウム（*n*-ヘキサン溶液）を添加する。続いて、200質量%のテトラヒドロフランで溶解したヘキサメチルシクロトリシロキサンを添加する。室温下で3時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際にヘキサメチルシクロトリシロキサンをGC測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。ヘキサメチルシクロトリシロキサンの反応後、1モル当量のハロゲン化シリル化合物を添加し、室温下で1時間程度反応させることにより反応は完結する。反応の完結後、有機層を水で洗浄し、洗浄液のpHが中性付近（pH=6~8）になったところで有機層を取り出す。有機層に存在する溶媒および未反応の原料を減圧留去することで、上記式（1）で示されるシリコン化合物を得ることができる。

【0061】

10

さらに本発明は、下記一般式（1）で表される、片末端にアミノ基を有し他方の末端に他の官能基を有するシリコン化合物及びその製造方法（製造方法B）を提供する。

【化27】



ここで *m* は 1~300 の整数であり、好ましくは 2~200 の整数であり、更に好ましくは 3~100 の整数であり、特に *m* は 1~6 の整数である。R¹ は、互いに独立に、置換又は非置換の、不飽和結合を有してよい炭素数 1~10 の一価炭化水素基であり、特に炭素数 1~6 の置換又は非置換の炭化水素基である。X は -Q⁴B' で示される、炭素数 0~48 の有機官能基であり、Q⁴ は、単結合又は、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又は不飽和結合から成る群より選ばれる 1 以上の結合を含んでよい、置換又は非置換の、炭素数 1~18 の二価炭化水素基であり、B' は、有機金属化合物と非反応性である官能基、ラジカル重合性を有する官能基、又は有機金属化合物と反応性を有する官能基である。

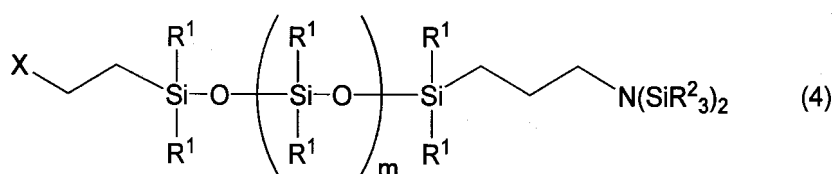
20

【0062】

上記一般式（1）で表される末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコン化合物は、下記式（4）で表される化合物

30

【化28】



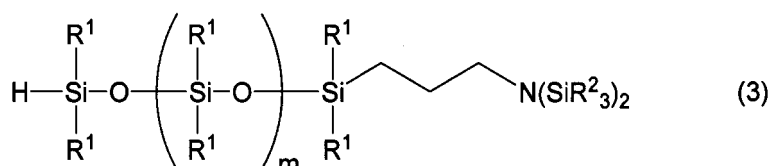
（式中、*m*、X、および R¹ は上記の通りであり、R² は C₁~₃ アルキル基である）を脱シリル化反応させることにより製造される。

【0063】

40

上記一般式（4）で表わされる化合物は、下記一般式（3）で表されるハイドロジェンシリコンと

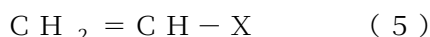
【化29】



（式中、*m*、R¹ 及び R² は前述の通りである）

50

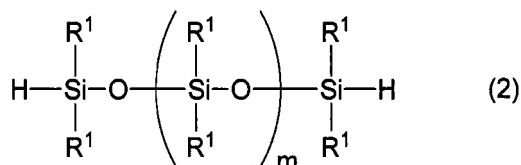
下記式（５）で表される、有機官能基と二重結合を併せ持つ化合物とを付加反応させることができる。



（式中、Xは前述の通りである。）

上記式（３）で表わされる化合物は、下記一般式（２）で表わされる化合物

【化３０】



10

（式中、m、及びR¹は前述の通りである）の一方の末端のSi-Hに、下記式（６）で表されるビス（トリC₁～₃アルキルシリル）アリアルミンを付加反応させることにより製造される。



（式中、R²は前述の通りである。）

以下、当該製造方法Bについてより詳細に説明する。

【００６４】

B-i) 末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの製造

20

本発明の一般式（１）において、特に好ましくは、mは１～６の整数であり、更に好ましくは２～５の整数である。mが上限より大きいと、蒸留により精製するのが困難になるおそれがある。R¹は、互いに独立に、好ましくは炭素数１～６の置換又は非置換の炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素で置換したもの、例えばトリフロロプロピル基等が挙げられる。Xは炭素数０～４８の有機官能基であり、例えば、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、２級アミノ基、３級アミノ基、４級アンモニウム基、ハロゲン原子、ニトロ基、アジド基、エポキシ基、スチリル基等のアリールアルケニル基、フェノール基、チオール基、カルボキシ基、およびこれら基の一つで置換されたC₁～C₄₈アルキル基から選ばれた有機官能基であり、アルキル基の炭素-炭素結合がヘテロ原子、たとえば酸素原子、硫黄原子で中断されていてもよい。例えば、C₁～C₄₈アルキル基の炭素-炭素結合が１以上の酸素原子で中断されて、モノあるいはポリエーテルとなってもよい。C₁～C₄₈アルキル基は好ましくは、C₁～C₂₄アルキル基である。置換基としては、フッ素、臭素、塩素などのハロゲン原子、シアノ基などが挙げられる。

30

一般式（４）において、R²は互いに同一又は異種の、互に独立に、炭素数１～３のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

一般式（１）で表される末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの製造方法は、一般式（４）で表される化合物を脱シリル化反応させる。

40

【００６５】

本発明の製造方法では、前述の一般式（４）で表わされる化合物に酸を作用させてもシロキサン鎖の切断が非常に少なく、シリル基が選択的に脱シリル化されるため、上記一般式（１）で表される目的化合物を高純度で製造することができる。

【００６６】

この脱シリル化反応は、アルコール中または水中で行われ、アルコール中が好ましい。アルコールの量は適宜調整されればよく、特に制限されるものでない。例えば末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーン前駆体の質量に対し半量から倍量であればよく、さらには末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーン前駆体とほぼ同量であるのが良い。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール

50

、1-プロパノール、イソブタノール、及び1-ブタノール等が好適に使用される。特に
はイソプロピルアルコールが好ましい。

【0067】

またこの脱シリル化反応は酸触媒存在下で行われるのが好ましい。酸触媒は特に制限され
るものでなく、脱シリル化のために従来使用される触媒であればよい。特に好ましくは、
シロキサン鎖の切断を抑制するため、水中での酸解離定数（ pK_a ）が2.0以上で表さ
れる弱酸が良い。具体的には、酢酸、アクリル酸、パラニトロ安息香酸、フマル酸、及び
カルボン酸型等の固体酸触媒等が挙げられる。特に、酢酸が最も好適である。この酸触媒
の量は特に制限されるものでない。例えば、酢酸などの弱酸を使用する場合は、末端アミ
ノ基および他の末端官能基を有するシリコーン前駆体に対して0.1～5.0質量%、好
ましくは0.5～2.0質量%であるのが好ましい。

10

【0068】

この脱シリル化反応は室温で行うこともできるが、その場合、反応を完結するのに多量の
酸を必要とする。それ故、比較的少量の酸を使用して加温下で脱シリル化した方がよい。
脱シリル化の反応条件は特に制限されるものでなく従来公知の条件に従えばよい。反応温
度は、例えば40～100℃の範囲にある温度、好ましくは50～80℃の温度である。
これより温度が低い場合には、反応を完結するのに多量の酸を必要とし、反応効率の低下
やシロキサン鎖の切断のおそれがあり、これより高い場合には、シロキサン鎖の切断やア
ルコールの蒸発により、生成物の純度及び収率が低下するおそれがある。反応時間は、例
えば0.5～48時間であればよく、好ましくは1～6時間である。

20

【0069】

本発明の製造方法の一例を挙げると、一般式（4）で表されるシリコーンを同質量のイソ
プロピルアルコールで希釈し、一般式（4）で表されるシリコーンに対して1.0質量%
の酢酸を添加する。80℃にて3時間攪拌することにより脱シリル化が完結する。得られ
る末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンが低分子量である場合には、G
C（ガスクロマトグラフィー）測定にて反応が完結したことを確認できる。また得られる
末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンが高分子量である場合には、反応
にて生成するシリル化イソプロピルアルコールの量をGC測定でチェックすることで反応
が完結したことを確認できる。反応が完結した後も長時間加熱を行うと目的の末端アミノ
基および他の末端官能基を有するシリコーンの純度が低下する恐れがあるので好ましくな
い。反応完結を確認した後、使用した酸の5倍質量のハイドロタルサイト（商品名：キョ
ーワード（登録商標）500、協和化学工業株式会社製）を反応液に添加して、室温で1
時間攪拌して酸を中和し、ろ紙濾過によりハイドロタルサイトを除去し、濾液から溶剤と
して働いたイソプロピルアルコールを減圧留去することで、上記一般式（1）で表される
末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンが得られる。この方法は非常に簡
便であり、また得られる末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンは高純度
である。

30

なお、上記したように、本発明において高純度とは、特定の一の構造を有する（即ち、 m
が特定の一つの整数であり、 X 、 R^1 、 R^2 および R^3 が夫々特定の1種類の基である）
化合物が、GPCまたはGCクロマトグラムにおいて90%以上、好ましくは95%以上
のピーク面積を有することである。

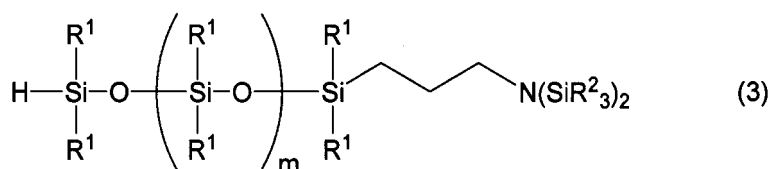
40

【0070】

B-i i) 末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの前駆体の製造

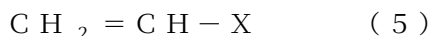
次に、上記式（1）で表される末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーン
の原料である上記式（4）で表される化合物を製造する方法を説明する。上記式（4）で
表される化合物は、下記一般式（3）で表されるハイドロジェンシリコーンと

【化 3 1】



(式中、 m 、 R^1 及び R^2 は前述の通りである)

下記式 (5) で表される、有機官能基と二重結合を併せ持つ化合物とを付加反応させて得ることができる。



(式中、 X は前述の通りである。)

式 (5) で表される、有機官能基と二重結合を併せ持つ化合物としては、例えば、2-アリルオキシエタノール (アリルグリコール)、ジエチレングリコールアリルメチルエーテル、ジメチルアリルアミン、アリルクロライド、アリルグリシジルエーテル、3-ブテン酸等が挙げられ、上記した以外の酸性官能基や塩基性官能基などを含んでいてもよい。この方法により一般式 (4) で表される化合物を容易にかつ高純度で製造することが出来る。

【0071】

この付加反応は反応溶剤を使用せずに行うことが可能であるが、好ましくは反応溶剤を使用する。この溶剤としては、たとえば、ヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル系溶剤、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、クロロホルム等の塩素系溶剤などが挙げられる。特に、トルエンのような芳香族炭化水素が最も好適である。溶剤の量は特に制限されず適宜調整すればよい。

【0072】

この付加反応はヒドロシリル化触媒の存在下で行われるのがよい。ヒドロシリル化触媒は従来公知の触媒であればよい。例えば貴金属触媒、特に塩化白金酸から誘導される白金触媒が好適である。

【0073】

塩化白金酸の塩素イオンを重曹で完全中和して白金触媒の安定性を向上させることがよい。例えば 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサンと塩化白金酸の重曹中和物との錯体 (カルステッド触媒) が、反応触媒として最も好適である。

【0074】

ヒドロシリル化触媒の添加量は上記付加反応を進行させるための触媒量であればよい。例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサンと塩化白金酸の重層中和物との錯体を、一般式 (3) で表わされる化合物の質量に対し、白金換算量で 5 ppm ~ 80 ppm となる量である。触媒の量が少ないと反応速度が遅いため好ましくない。また、触媒の量が多すぎても反応速度性は格別に向上せず、不経済となるので好ましくない。

【0075】

この付加反応の温度は特に制限されるものでなく適宜調整すればよい。特に 20℃ ~ 150℃、より好ましくは 50℃ ~ 120℃ がよい。この反応の原料を全て仕込み一括にて反応させることができる。しかし、より好適には、式 (5) で表される化合物、反応溶剤、及びヒドロシリル化触媒を反応器に仕込み、次いで一般式 (3) で表わされる化合物を滴下して反応させるのが良い。滴下時の反応液の温度は 80℃ ~ 90℃ 付近であるのが特に好ましい。反応時間は例えば 1 ~ 12 時間、好ましくは 3 ~ 8 時間がよい。

【0076】

式(5)で表される有機官能基と二重結合を併せ持つ化合物の量は、一般式(3)で表わされる化合物に対し過剰モルとなる量が好ましい。例えば一般式(3)で表わされる化合物1モルに対し1.01~3モル、好ましくは1.05~2モル、さらに好ましくは1.1~1.5モルとなる量比が好ましい。

【0077】

一般式(3)で表わされる化合物の滴下終了後、例えば80~90℃で2時間熟成した後、未反応の一般式(3)で表わされる化合物の有無を、例えばガスクロマトグラフィー(GC)分析においてピークが消失したことで確認する。次に、反応溶剤たとえばトルエン、および過剰に仕込んだ未反応の式(5)の化合物を内温130℃でストリップすることで、前述した一般式(4)で表される化合物が高純度で得られる。

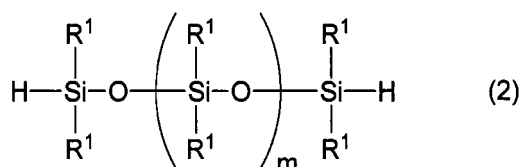
10

【0078】

B-i-i) ハイドロジェンシリコーンの製造

次に、前述の式(3)で表される化合物ハイドロジェンシリコーンを製造する方法を説明する。上記式(3)で表される化合物は、下記一般式(2)で表されるジハイドロジェンポリシロキサンと

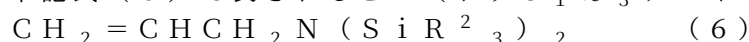
【化32】



20

(式中、m及びR¹は前述の通りである)

下記式(6)で表されるビス(トリC₁~₃アルキルシリル)ア릴アミン



(式中、R²は前述の通りである)

とを付加反応させることにより製造される。この付加反応は上記「i-i) 末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの前駆体の製造」の項で記載した反応条件に従って行うことが好ましい。

この付加物を蒸留にて精留することで前述の式(3)で表される化合物を得ることができる。この方法により前述一般式(3)で表される化合物を容易にかつ高純度で製造することが出来る。

30

【0079】

本発明のシリコーン化合物は、両末端に異なる官能基を有し、且つ、十分なシロキサン含有率を有することができる。従って、本発明のシリコーン化合物は、樹脂改質用途、及び医療用デバイスの材料、特に眼科デバイスの材料として有用である。特に、上記式(I)において片末端(A及びBのいずれかの末端)にラジカル重合性官能基を有するシリコーン化合物は、ラジカル重合により導かれる繰り返し単位を有する重合体を与えることができる。該シリコーン化合物は、(メタ)アクリル基など、上記シリコーン化合物のラジカル重合性官能基と重合する基を有する他の化合物(以下、重合性モノマー、または親水性モノマーという)との相溶性が良好である。そのため、重合性モノマーと共重合することにより無色透明の共重合体を与えることができる。また、単独で重合することも可能である。ラジカル重合性官能基を有するシリコーン化合物は、眼科デバイス製造用モノマーとして特に好適である。

40

【0080】

重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート

50

等のアクリル系モノマー；N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド、N－アクリロイルモルホリン、N－メチル（メタ）アクリルアミド等のアクリル酸誘導体；その他の不飽和脂肪族もしくは芳香族化合物、例えばクロトン酸、桂皮酸、ビニル安息香酸；及び（メタ）アクリル基などの重合性基を有するシリコンモノマーが挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

【0081】

本発明の化合物と上記他の重合性モノマーとの共重合は従来公知の方法により行えばよい。例えば、熱重合開始剤や光重合開始剤など既知の重合開始剤を使用して行うことができる。該重合開始剤としては、2－ヒドロキシ－2－メチル－1－フェニルプロパン－1－オン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、tert－ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどがあげられる。これら重合開始剤は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。重合開始剤の配合量は、重合成分の合計100質量部に対して0.001～2質量部、好ましくは0.01～1質量部であるのがよい。

10

【0082】

また、本発明のシリコン化合物から導かれる繰返し単位を含む重合体は、十分なシロキサン含有率を有するため、酸素透過性に優れる。従って、眼科デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜を製造するのに好適である。該重合体を用いた眼科デバイスの製造方法は特に制限されるものでなく、従来公知の眼科デバイスの製造方法に従えばよい。例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズなどレンズの形状に成形する際には、切削加工法や鋳型（モールド）法などを使用できる。

20

【実施例】

【0083】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0084】

〔実施例A1～22〕

（製造方法A）

下記実施例A1～A22において、粘度はキャノンフェンスケ粘度計を用い、比重は浮秤計を用いて測定した。屈折率はデジタル屈折率計RX－5000（アタゴ社製）を用いて測定した。¹H－NMR分析は、JNM－EC500（日本電子社製）を用い、測定溶媒として重クロロホルムを使用して実施した。

30

【0085】

〔実施例A1〕（製造方法A－I）

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた3Lの三口ナスフラスコに、2，4，6，8－テトラメチル－2，4，6，8－テトラ（N，N－ジメチルアミノプロピル）シクロテトラシロキサン92.4gを添加し、n－ブチルリチウムヘキサシロキサン溶液294.0gを滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、反応液を室温で1時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）で出発物質の消失を確認して反応終了とした。反応終了後にヘキサメチルシクロトリシロキサン776.0g、トルエン776.0g、DMF36.4gを添加し、40℃で4時間攪拌攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）でヘキサメチルシクロトリシロキサンの消失を確認して反応終了とした。反応終了後にメタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシラン159.5g、トリエチルアミン3.50g、2，6－ジ－tert－ブチル－4－メチルフェノール0.25gを添加し、室温で1時間攪拌した。反応終了後、有機層を分液漏斗に移して水道水で5回洗浄した。有機層を分離し、溶媒及び未反応の原料を内温90℃で減圧留去し、下記式（9）で表されるシリコン化合物を得た。収量845.6g。以下に¹H－NMRデータを記載する。

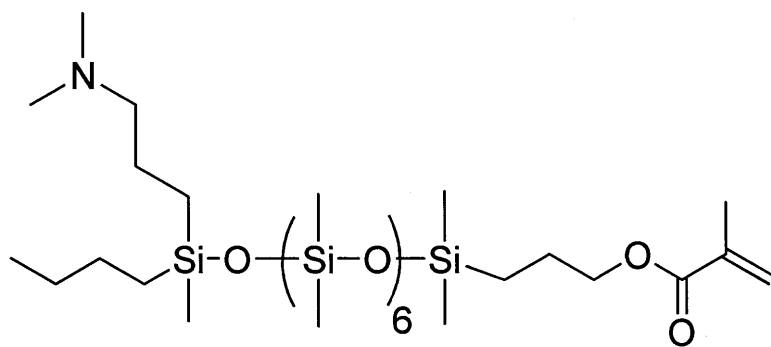
40

0.0ppm（45H）、0.6ppm（6H）、0.9ppm（3H）、1.3ppm（4H）、1.5ppm（2H）、1.7ppm（2H）、2.0ppm（3H）、2.2ppm（8H）、4.1ppm（2H）、5.5ppm（1H）、6.1ppm（1H）

50

)。

【化 3 3】



(9)

10

【0086】

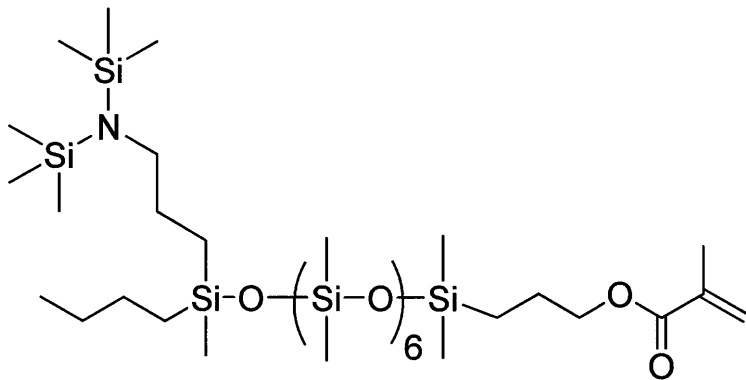
〔実施例 A 2〕（製造方法 A-I）

2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ（N、N-ジメチルアミノプロピル）シクロテトラシロキサンの代わりに 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ（N、N-ビストリメチルシリルアミノプロピル）シクロテトラシロキサンを用いた以外は、実施例 1 を繰り返す、下記式（10）で表されるシリコン化合物を得た。収量 863.6 g。以下に ¹H-NMR データを記載する。

0.0 ppm (63H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.2 ppm (2H)、4.1 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、6.1 ppm (1H)。

20

【化 3 4】



(10)

30

【0087】

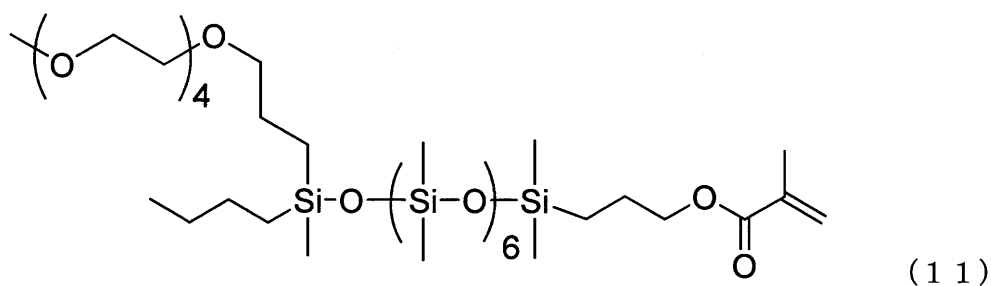
〔実施例 A 3〕（製造方法 A-I）

2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ（N、N-ジメチルアミノプロピル）シクロテトラシロキサンの代わりに 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ（ポリエチレンオキシドプロピル）シクロテトラシロキサンを用いた以外は、実施例 1 を繰り返す、下記式（11）で表されるシリコン化合物を得た。収量 894.1 g。以下に ¹H-NMR データを記載する。

40

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、3.3-3.7 ppm (21H)、4.1 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、6.1 ppm (1H)。

【化 3 5】



10

【0088】

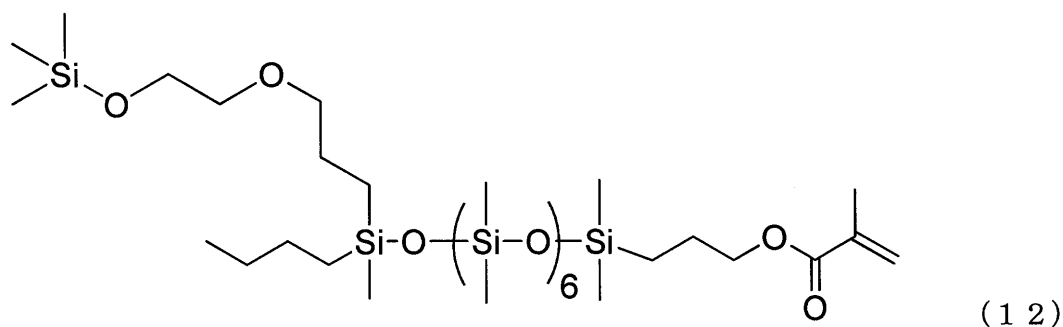
[実施例 A 4] (製造方法 A-I)

2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ (N、N-ジメチルアミノプロピル) シクロテトラシロキサンの代わりに 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ (トリメチルシリルプロピレングリコール) シクロテトラシロキサンを用いた以外は、実施例 1 を繰り返し、下記式 (12) で表されるシリコン化合物を得た。収量 840.0 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

0.0 ppm (54H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.2 ppm (1H)、3.3-3.7 ppm (6H)、4.1 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、6.1 ppm (1H)。

20

【化 3 6】



30

【0089】

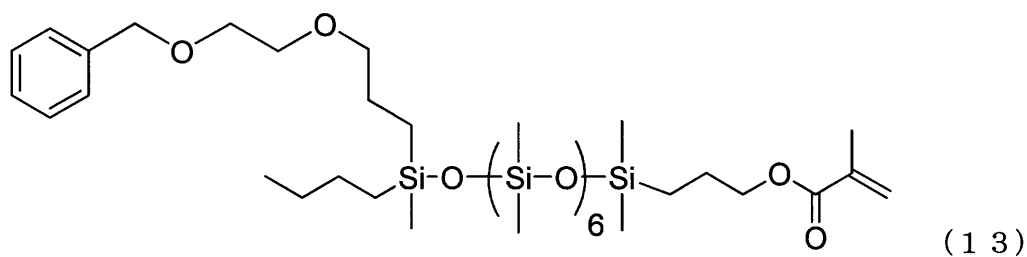
[実施例 A 5] (製造方法 A-I)

2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ (N、N-ジメチルアミノプロピル) シクロテトラシロキサンの代わりに 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ (ベンジルプロピレングリコール) シクロテトラシロキサンを用いた以外は、実施例 1 を繰り返し、下記式 (13) で表されるシリコン化合物を得た。収量 865.6 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

40

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、3.3-3.7 ppm (6H)、4.1 ppm (2H)、4.4 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、6.1 ppm (1H)、7.2-7.3 ppm (5H)。

【化 3 7】



10

【0090】

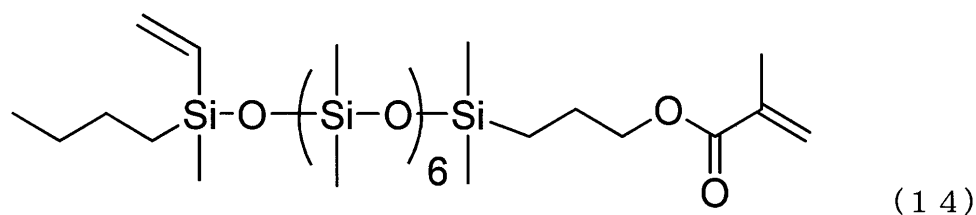
[実施例 A 6] (製造方法 A-I)

2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ(N、N-ジメチルアミノプロピル)シクロテトラシロキサンに代わって2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサンを用いた以外は、実施例1を繰り返し、下記式(14)で表されるシリコン化合物を得た。収量813.1g。以下に¹H-NMRデータを記載する。

0.0ppm(45H)、0.6ppm(4H)、0.9ppm(3H)、1.3ppm(4H)、1.7ppm(2H)、2.0ppm(3H)、4.1ppm(2H)、5.5ppm(1H)、5.7ppm(1H)、5.9ppm(1H)、6.0ppm(1H)、6.1ppm(1H)。

20

【化 3 8】



30

【0091】

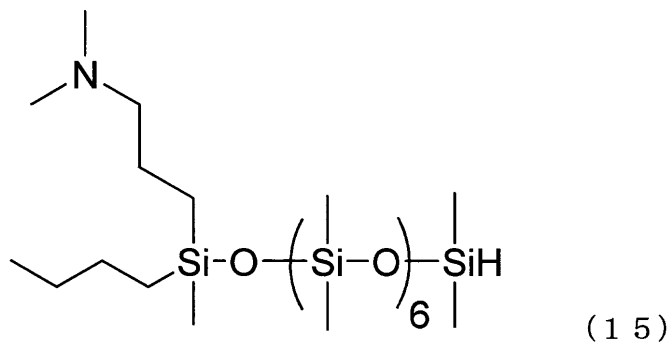
[実施例 A 7] (製造方法 A-I)

メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシランに代わってジメチルクロロシランを用いた以外は、実施例1を繰り返し、下記式(15)で表されるシリコン化合物を得た。収量723.2g。以下に¹H-NMRデータを記載する。

0.0ppm(45H)、0.6ppm(4H)、0.9ppm(3H)、1.3ppm(4H)、1.5ppm(2H)、2.2ppm(8H)、4.7ppm(1H)。

40

【化 3 9】



10

【0092】

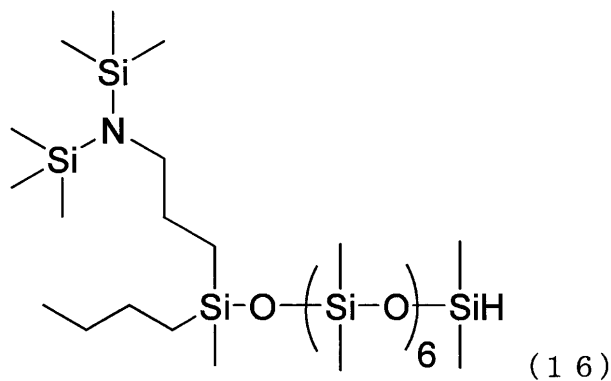
[実施例 A 8] (製造方法 A-I)

メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシランの代わりにジメチルクロロシランを用いた以外は、実施例 2 を繰り返す、下記式 (16) で表されるシリコン化合物を得た。収量 753.6 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

0.0 ppm (63H)、0.6 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、2.2 ppm (2H)、4.7 ppm (1H)。

20

【化 4 0】



30

【0093】

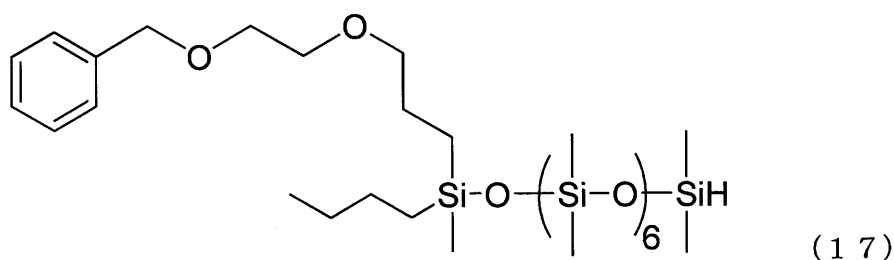
[実施例 A 9] (製造方法 A-I)

メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシランの代わりにジメチルクロロシランを用いた以外は、実施例 5 を繰り返す、下記式 (17) で表されるシリコン化合物を得た。収量 750.0 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、3.3-3.7 ppm (6H)、4.4 ppm (2H)、4.7 ppm (1H)、7.2-7.3 ppm (5H)。

40

【化 4 1】



10

【0094】

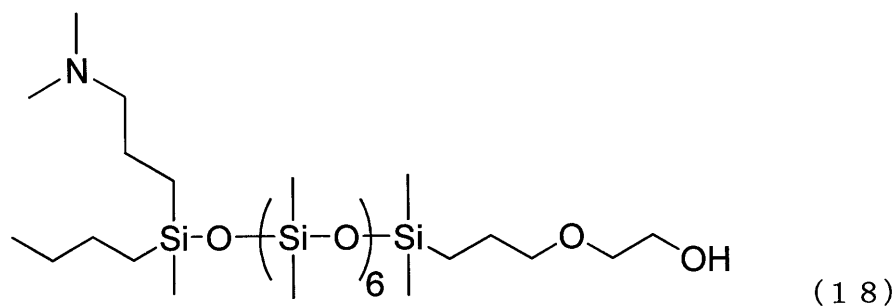
[実施例 A 10] (製造方法 A-I I)

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 500 mL の三口ナスフラスコに、実施例 A 7 で得た上記式 (15) で表される化合物 100.0 g、トルエン 50.0 g を添加し、80℃まで昇温した。塩化白金酸の重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0.5%）0.1 g を該フラスコに投入した。滴下漏斗からアリルグリコール 20.0 g を滴下し、滴下後、80～90℃で 2 時間熟成した。トルエンと過剰量のアリルグリコールを内温 130℃で減圧留去したところ、下記式 (18) で表されるシリコン化合物 106.2 g を得た。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

20

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (4H)、2.2 ppm (8H)、3.3–3.7 ppm (21H)。

【化 4 2】



30

【0095】

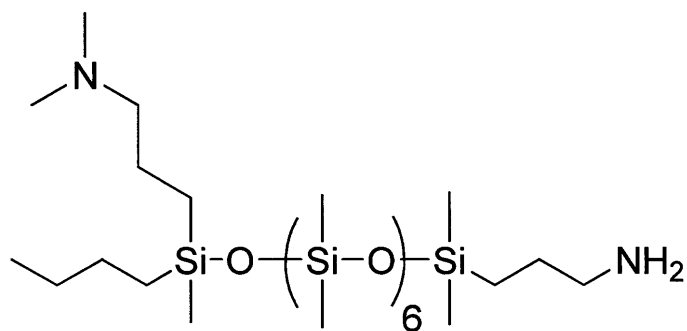
[実施例 A 11] (製造方法 A-I I)

アリルグリコールの代わりにアリルアミンを用いた以外は、実施例 A 10 を繰り返し、下記式 (19) で表されるシリコン化合物を得た。収量 105.5 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

40

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (4H)、2.2 ppm (10H)。

【化 4 3】



(19)

10

【0096】

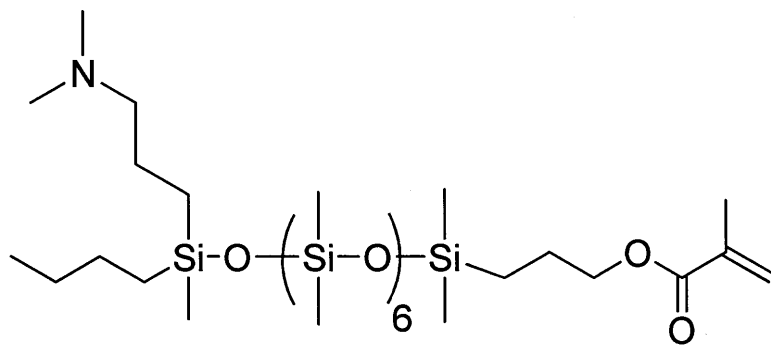
[実施例 A 1 2] (製造方法 A - I I)

アシルグリコールの代わりにアリロキシエチルメタクリレートを用いた以外は、実施例 A 1 0 を繰り返し、下記式 (9) で表されるシリコン化合物を得た。収量 1 0 8 . 2 g 。以下に ^1H -NMR データを記載する。

0 . 0 p p m (4 5 H) 、 0 . 6 p p m (6 H) 、 0 . 9 p p m (3 H) 、 1 . 3 p p m (4 H) 、 1 . 5 p p m (2 H) 、 1 . 7 p p m (2 H) 、 2 . 0 p p m (3 H) 、 2 . 2 p p m (8 H) 、 4 . 1 p p m (2 H) 、 5 . 5 p p m (1 H) 、 6 . 1 p p m (1 H) 。

20

【化 4 4】



(9)

30

【0097】

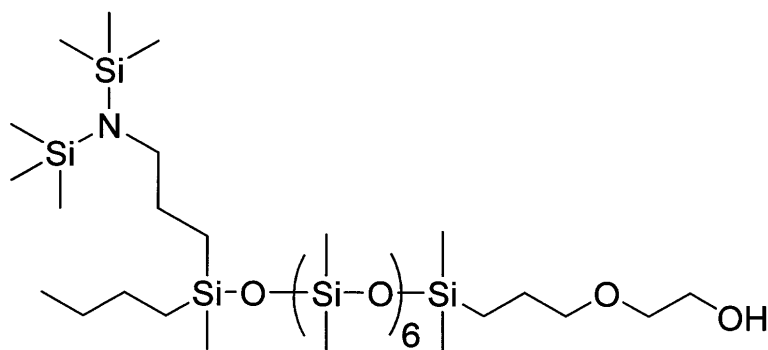
[実施例 A 1 3] (製造方法 A - I I)

上記式 (15) で表される化合物の代わりに実施例 A 8 で得た上記式 (16) で表されるシリコン化合物を用いた以外は、実施例 A 1 0 を繰り返し、下記式 (20) で表されるシリコン化合物を得た。収量 1 0 9 . 7 g 。以下に ^1H -NMR データを記載する。

0 . 0 p p m (6 3 H) 、 0 . 6 p p m (6 H) 、 0 . 9 p p m (3 H) 、 1 . 3 p p m (4 H) 、 1 . 5 p p m (4 H) 、 2 . 2 p p m (2 H) 、 3 . 3 - 3 . 7 p p m (2 1 H) 。

40

【化 4 5】



(20)

10

【0098】

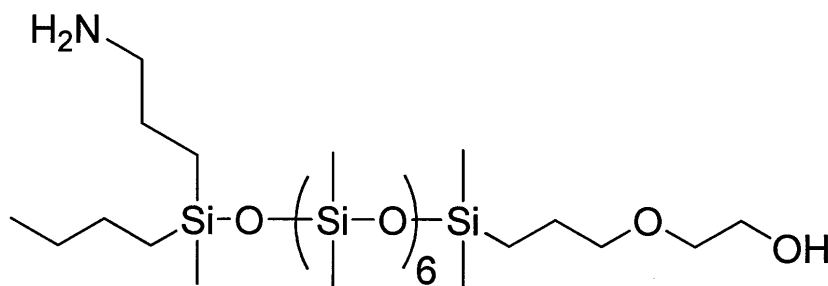
[実施例 A 1 4] (製造方法 A - I V)

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 300 mL の三口ナスフラスコに、実施例 A 1 3 で得られた上記式 (20) で表されるシリコン化合物 100.0 g、イソプロピルアルコール 100.0 g を添加し、80 °C まで昇温した。トリフロロ酢酸 0.4 g を該フラスコに投入した。70 ~ 80 °C で 2 時間熟成した。キョーワード (登録商標) 500 (協和化学工業株式会社製) を 2.0 g 投入し、室温で 1 時間攪拌後、反応液を濾過した。濾液から溶媒および低分子化合物を内温 130 °C まで減圧留去したところ、下記式 (21) で表されるシリコン化合物を得た。以下に ¹H-NMR データを記載する。

20

0.0 ppm (45 H)、0.6 ppm (6 H)、0.9 ppm (3 H)、1.3 ppm (4 H)、1.5 ppm (4 H)、2.2 ppm (2 H)、3.3 - 3.7 ppm (21 H)。

【化 4 6】



(21)

30

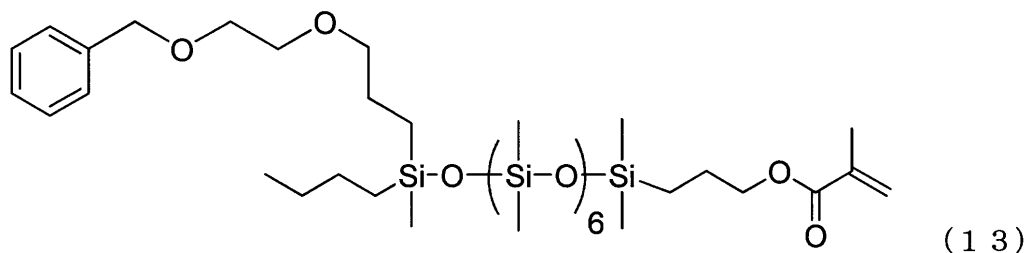
【0099】

[実施例 A 1 5] (製造方法 A - I I)

上記式 (15) で表される化合物の代わりに実施例 A 9 で得た上記式 (17) で表されるシリコン化合物を用いた以外は、実施例 A 1 2 を繰り返し、下記式 (13) で表されるシリコン化合物を得た。収量 103.4 g。以下に ¹H-NMR データを記載する。0.0 ppm (45 H)、0.6 ppm (6 H)、0.9 ppm (3 H)、1.3 ppm (4 H)、1.5 ppm (2 H)、1.7 ppm (2 H)、2.0 ppm (3 H)、3.3 - 3.7 ppm (6 H)、4.1 ppm (2 H)、4.4 ppm (2 H)、5.5 ppm (1 H)、6.1 ppm (1 H)、7.2 - 7.3 ppm (5 H)。

40

【化 4 7】



10

【0100】

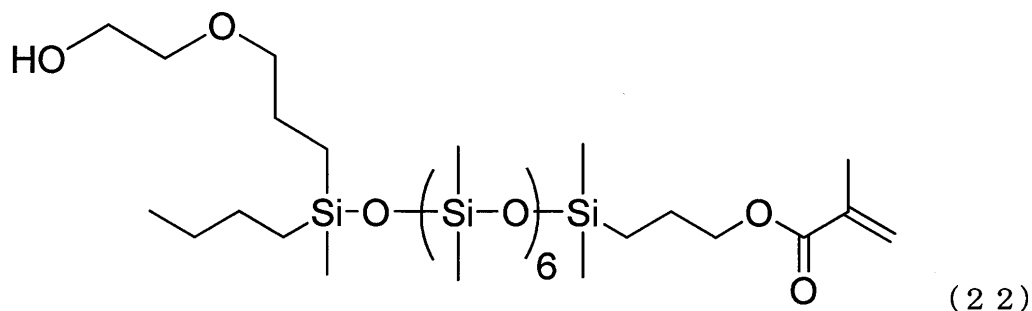
〔実施例 A 1 6〕（製造方法 A - I V）

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 300 mL の三口ナスフラスコに、実施例 A 1 5 で得た上記式 (13) で表されるシリコン化合物 100.0 g、酢酸エチル 50.0 g、エタノール 50.0 g を添加し、80℃まで昇温した。パラジウムカーボン（パラジウム含有量 5%）0.2 g を該フラスコに投入した。水素気流中、常圧で 80～90℃で 2 時間熟成した。さらに室温で 1 時間攪拌後、反応液を濾過した。濾液から溶媒および低分子化合物を内温 100℃で減圧留去したところ、下記式 (22) で表されるシリコン化合物 80.5 g を得た。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

20

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、3.3-3.7 ppm (6H)、4.1 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、6.1 ppm (1H)。

【化 4 8】



30

【0101】

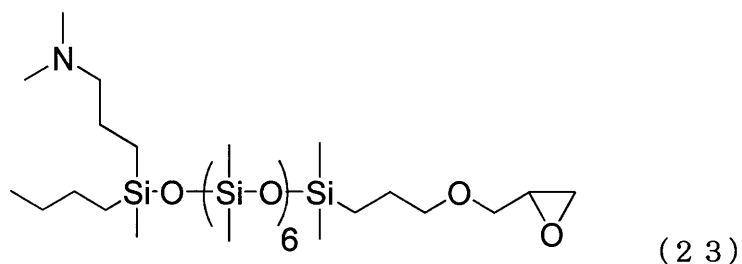
〔実施例 A 1 7〕（製造方法 A - I I）

アリルグリコールの代わりにアリルグリシジルエーテルを用いた以外は、実施例 A 1 0 を繰り返し、下記式 (23) で表されるシリコン化合物を得た。収量 107.5 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

40

0.0 ppm (45H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (4H)、2.2 ppm (8H)、2.6 ppm (1H)、2.8 ppm (1H)、3.1 ppm (1H)、3.4 ppm (3H)、3.7 ppm (1H)。

【化 4 9】



10

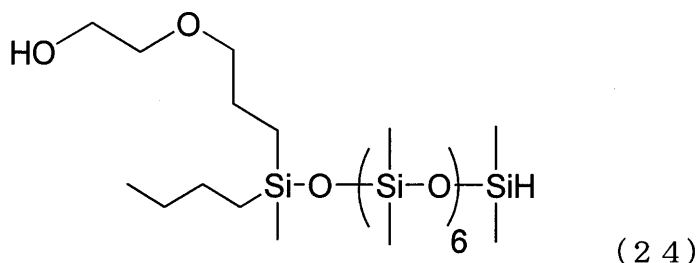
【実施例 A 1 8】（製造方法 A - I V）

上記式（13）で表されるシリコン化合物の代わりに実施例 A 9 で得た上記式（17）で表されるシリコン化合物を用いた以外は、実施例 A 1 6 を繰り返し、下記式（24）で表されるシリコン化合物を得た。収量 76.5 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

0.0 ppm (45 H)、0.6 ppm (4 H)、0.9 ppm (3 H)、1.3 ppm (4 H)、1.5 ppm (2 H)、3.3 - 3.7 ppm (6 H)、4.7 ppm (1 H)。

【化 5 0】

20



【0102】

【実施例 A 1 9】（製造方法 A - I I）

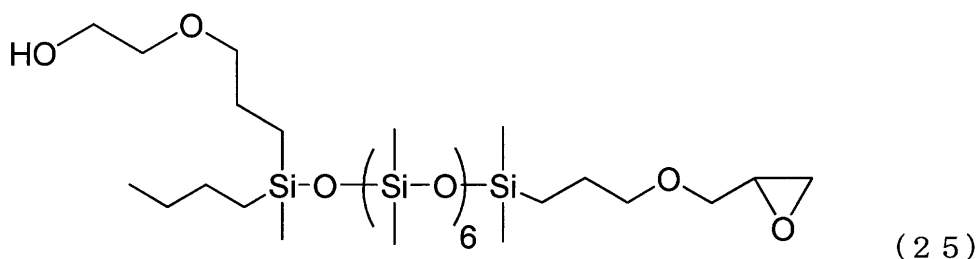
30

上記式（15）で表される化合物の代わりに実施例 A 1 8 で得た上記式（24）で表されるシリコン化合物を用いた以外は、実施例 A 1 7 を繰り返し、下記式（25）で表されるシリコン化合物を得た。収量 88.0 g。以下に $^1\text{H-NMR}$ データを記載する。

0.0 ppm (45 H)、0.6 ppm (6 H)、0.9 ppm (3 H)、1.3 ppm (6 H)、1.5 ppm (2 H)、3.3 - 3.7 ppm (6 H)、2.6 ppm (1 H)、2.8 ppm (1 H)、3.1 ppm (1 H)、3.4 ppm (3 H)、3.7 ppm (1 H)。

【化 5 1】

40



【0103】

【実施例 A 2 0】（製造方法 A - I I I）

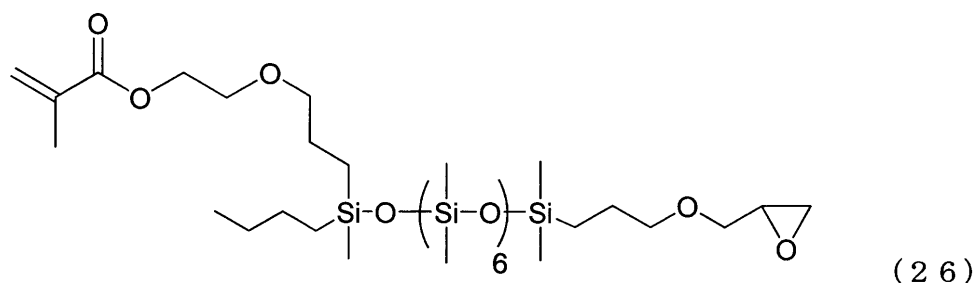
50

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 300 mL の三口ナスフラスコに、実施例 A 1 9 で得られた上記式（25）で表されるシリコン化合物 50.0 g、ノルマルヘキサン

50.0 g、トリエチルアミン5.0 gを添加し、10℃まで冷却した。窒素気流中、メタクリル酸クロリド6.5 gを滴下し、さらに室温で1時間攪拌した。その後、エタノールを4.0 g添加し、さらに室温で1時間攪拌した。これを50.0 gの純水で3回洗浄し、上層から溶媒および低分子化合物を内温100℃で減圧留去したところ、下記式(26)で表されるシリコン化合物46.3 gを得た。以下に¹H-NMRデータを記載する。

0.0 ppm (45 H)、0.6 ppm (6 H)、0.9 ppm (3 H)、1.3 ppm (6 H)、1.5 ppm (2 H)、3.3-3.7 ppm (4 H)、2.6 ppm (1 H)、2.8 ppm (1 H)、3.1 ppm (1 H)、3.4 ppm (3 H)、3.7 ppm (1 H)、4.1 ppm (2 H)、5.5 ppm (1 H)、6.1 ppm (1 H)。

【化52】



10

20

【0104】

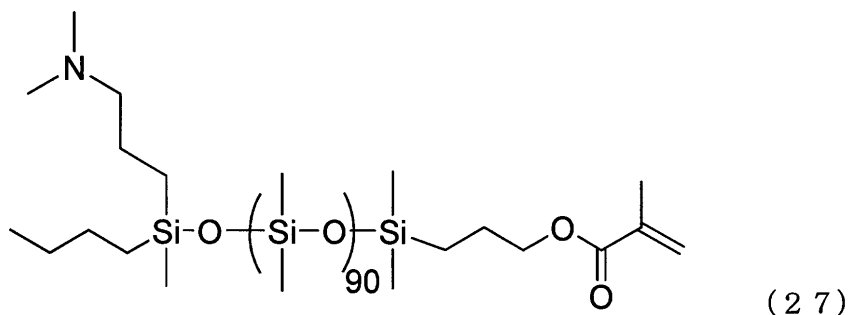
〔実施例A21〕（製造方法A-I）

実施例A1において2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ(N,N-ジメチルアミノプロピル)シクロテトラシロキサンを6.2 g、n-ブチルリチウムヘキサン溶液を19.6 g、メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシランを10.6 gとした以外は、実施例A1を繰り返し、下記式(27)で表されるシリコン化合物を得た。収量730.1 g。以下に¹H-NMRデータを記載する。

0.0 ppm (549 H)、0.6 ppm (6 H)、0.9 ppm (3 H)、1.3 ppm (4 H)、1.5 ppm (2 H)、1.7 ppm (2 H)、2.0 ppm (3 H)、2.2 ppm (8 H)、4.1 ppm (2 H)、5.5 ppm (1 H)、6.1 ppm (1 H)。

30

【化53】



40

【0105】

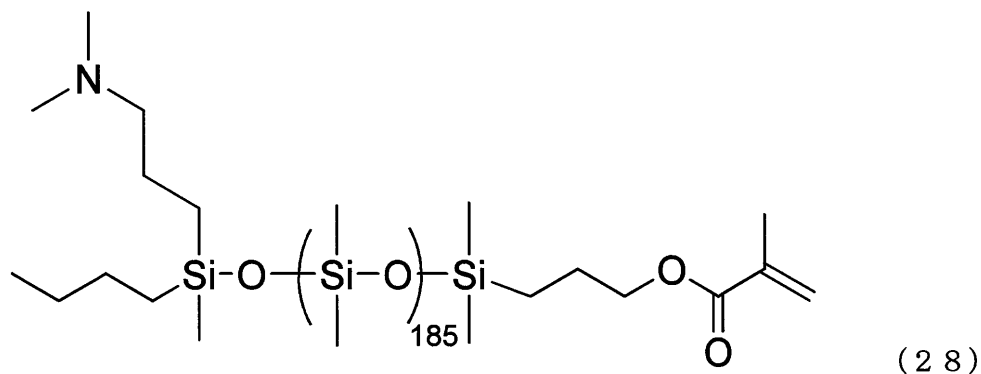
〔実施例A22〕（製造方法A-I）

実施例A1において2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラ(N,N-ジメチルアミノプロピル)シクロテトラシロキサンを3.1 g、n-ブチルリチウムヘキサン溶液を9.8 g、メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシランを5.3 gとした以外は、実施例A1を繰り返し、下記式(28)で表されるシリコン化合物を得た。収量712.0 g。以下に¹H-NMRデータを記載する。

50

0.0 ppm (1119H)、0.6 ppm (6H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.2 ppm (8H)、4.1 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、6.1 ppm (1H)。

【化54】



10

【0106】

[実施例B1～7]

(製造方法B)

20

下記において¹H-NMR分析は、ECS500（日本電子社製）を用い、測定溶媒として重クロロホルムを使用して実施した。

また純度は以下測定法で得られたものである。

シリコンの純度測定法（GC法）

本明細書において、ガスクロマトグラフ測定は、すべて下記の条件で行われた。

Agilent社ガスクロマトグラフィー（FID検出器）を使用した。

キャピラリーカラム：J&W社 HP-5MS（0.25mm×30m×0.25μm）

昇温プログラム：50℃（5分）→10℃/分→250℃（保持）

注入口温度250℃、検出器温度FID300℃

キャリアガス：ヘリウム（1.0ml/分）

スプリット比：50：1 注入量：1μL

30

また、下記実施例4において、目的化合物のシロキサン結合が切断されているか否かをGPC測定により確認した。GPC測定は、下記の条件で行った。

測定装置：東ソー HLC-8220

測定条件：

カラム温度：40℃

流速：0.6ml/min

移動相：THF

カラム構成：

TSK gel Super H2500（6×150）

TSK gel Super HM-N（6×150）

40

※ガードカラム TSK gel guardcolumn Super H-H（4.6×35）

注入量：50μl

サンプル濃度：0.3%

検出器：RI

下記において、Meはメチル基を意味する。

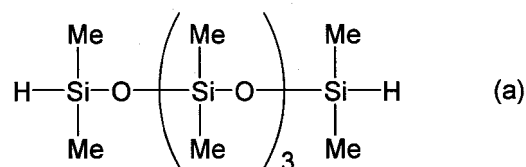
【0107】

[実施例B1]

一般式（3）の化合物の合成

50

下記式 (a) で表されるジハイドロジェンポリシロキサン 714 g (2 mol)、
【化 55】



を、ジムロート、温度計、滴下ロート及び攪拌装置を付けた 2 L フラスコに仕込み 80 °C まで昇温した。該フラスコに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0.5 wt %）を 1.6 g（(a) の質量に対し、白金換算量で 10 ppm）投入した。次いで滴下ロートに仕込んだビス（トリメチルシリル）ア릴アミン 201 g（1 mol）を、80 ~ 90 °C で 1 時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下後、80 ~ 90 °C にて 1 時間熟成した。熟成後、反応液をサンプリングし、GC により分析をすることで、ビス（トリメチルシリル）ア릴アミンが残存していないことを確認した。得られた反応混合物を、圧力 1 mmHg、温度 130 °C で減圧蒸留し、無色透明な生成物 447 g を得た。¹H-NMR 分析より下記式 (b) で表されるハイドロジェンシリコーンであることが確認された。GC 測定による該化合物の純度は 98.1 % だった。収量 0.80 mol、収率 80 %

【化 56】

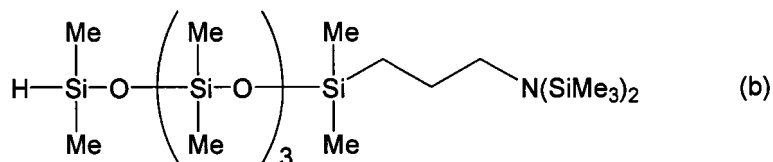


図 1 に ¹H-NMR データを記載する。

【0108】

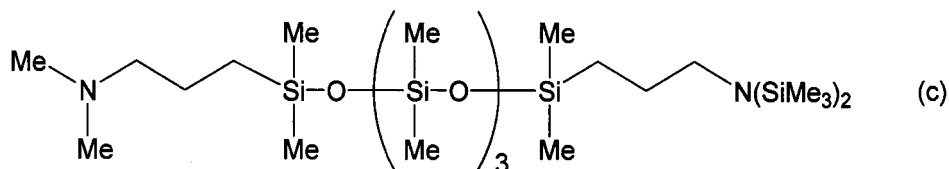
〔実施例 B2〕

一般式 (4) の化合物の合成

ジメチルア릴アミン 26 g (0.3 mol)、トルエン 90 g をジムロート、温度計、滴下ロートおよび攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込み 80 °C まで昇温した。該フラスコに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0.5 wt %）を 0.8 g ((b) の質量に対し、白金換算量で 25 ppm) 投入した。次いで上記実施例 1 で得られたハイドロジェンシリコーン (b) 150 g (0.27 mol) を滴下ロートに仕込み、80 ~ 90 °C で 1 時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下後、80 ~ 90 °C にて 1 時間熟成した。熟成後、反応混合物をサンプリングし、アルカリによる水素ガス発生の有無を確認したところ、水素ガスは発生せず、従って仕込んだハイドロジェンシリコーンが残存していないことが確認された。トルエンと、過剰に仕込んだ未反応のジメチルア릴アミンを内温 100 °C で減圧留去したところ、無色透明な残留物 161 g を得た。¹H-NMR 分析より下記式 (c) で表される異種末端シリコーンであることが確認された (0.25 mol、収率 93 %)。図 2 に ¹H-NMR データを記載する。

。

【化 5 7】



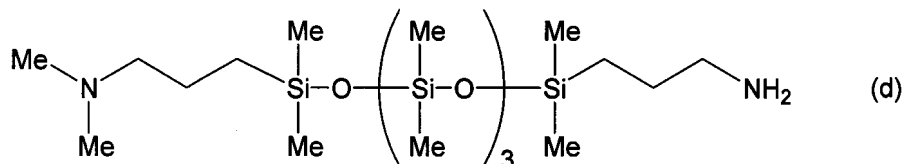
【0109】

〔実施例 B 3〕

末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの合成

上記実施例 2 で得られた異種末端シリコーン c) 160 g (0.25 mol)、イソプロピルアルコール 160 g (2.67 mol、一部は溶剤として働く)、及び酢酸 1.6 g をジムロート、温度計及び攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込み、80℃で 3 時間反応させた。GC 測定にてトリメチルシリル化イソプロピルアルコールのピークが確認された。反応完結は¹H-NMR で確認された。フラスコ内容物を室温まで冷却し、ハイドロタルサイト（キョーワード（登録商標）500、協和化学工業株式会社製）を 8.0 g 投入し、1 時間攪拌後、反応混合物を濾過した。濾液からイソプロピルアルコールを内温 100℃まで減圧留去して、無色透明な残留物 115 g を得た。¹H-NMR 分析によりこれが、下記式 (d) で表される末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンであることを確認した (0.23 mol、収率 92%)。図 3 に¹H-NMR データを記載する。該残留物の GPC を測定したところシロキサン結合の切断は見られなかった。GPC データを、図 4 として添付する。GPC 測定による主成分のピークはポリスチレン換算で $M_n = 1160$, $M_w = 1170$, $M_w/M_n = 1.00$ であり、そのピーク面積は 96.5% だった。

【化 5 8】



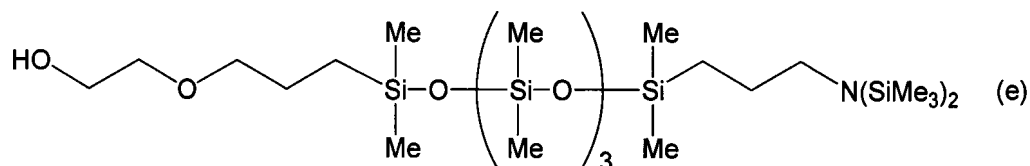
【0110】

〔実施例 B 4〕

一般式 (4) の化合物の合成

アリルグリコール 30 g (0.3 mol)、トルエン 90 g をジムロート、温度計、滴下ロート、および攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込み 80℃まで昇温した。該フラスコに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0.5 wt%）を 0.8 g 投入した。次いで実施例 1 で得られた式 (b) のハイドロジェンシリコーン 150 g (0.27 mol) を滴下ロートに仕込み、80～90℃で 1 時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下後、80～90℃にて 1 時間熟成した。熟成後、反応液をサンプリングし、アルカリによる水素ガス発生の有無を確認したところ、水素ガスは発生せず、従って式 (b) のハイドロジェンシリコーンが残存していないことを確認した。トルエンと過剰に仕込んだ未反応のアリルグリコールを内温 100℃で減圧留去したところ、無色透明な残留物 171 g を得た。¹H-NMR 分析よりこれが下記式 (e) で表されるシリコーンであることが確認された (0.26 mol、収率 96%)。

【化 5 9】



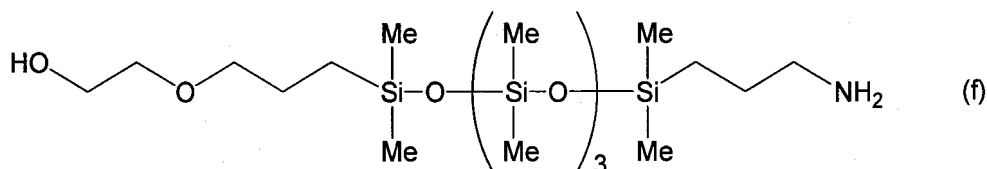
【0111】

〔実施例 B 5〕

一般式 (1) の末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの合成

上記実施例 4 で得られたシリコーン (e) 170 g (0.26 mol)、イソプロピルアルコール 170 g、及び酢酸 1.7 g をジムロート、温度計および攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込み、80℃で 3 時間反応させた。GC 測定にてトリメチルシリル化イソプロピルアルコールのピークが確認された。イソプロピルアルコールとトリメチルシリル化イソプロピルアルコールとの面積比より、脱シリル化反応の完結が確認された。また、反応完結は $^1\text{H-NMR}$ でも確認された。フラスコ内容物を室温まで冷却し、ハイドロタルタイト (キョーワード (登録商標) 500、協和化学工業株式会社製) を 8.5 g 投入し、1 時間攪拌後、反応混合物を濾過した。濾液からイソプロピルアルコールを内温 100℃まで減圧留去し、無色透明な残留物 121 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりこれが下記式 (f) で表されるシリコーンであることを確認した (0.23 mol、収率 90%)。該残留物の GPC を測定したところシロキサン結合の切断は見られなかった。GPC 測定による主成分のピークはポリスチレン換算で $M_n = 1210$, $M_w = 1210$, $M_w/M_n = 1.00$ であり、そのピーク面積は 96.5% だった。

【化 6 0】



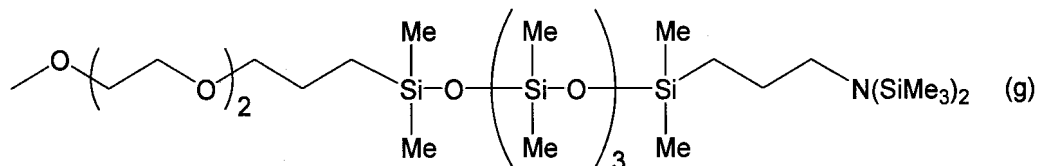
【0112】

〔実施例 B 6〕

一般式 (4) の化合物の合成

ジエチレングリコールアリルメチルエーテル 48 g (0.3 mol)、トルエン 90 g をジムロート、温度計、滴下ロートおよび攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込み 80℃まで昇温した。該フラスコに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液 (白金含有量 0.5 wt%) を 0.8 g 投入した。次いで実施例 1 で得られた式 (b) のハイドロジェンシリコーン 150 g (0.27 mol) を滴下ロートに仕込み、80~90℃で 1 時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下後、80~90℃にて 1 時間熟成した。熟成後、反応混合物をサンプリングし、アルカリによる水素ガス発生の有無を確認したところ、水素ガスは発生せず、従って式 (b) のハイドロジェンシリコーンが残存していないことを確認した。トルエンと過剰に仕込んだ未反応のジエチレングリコールアリルメチルエーテルを内温 100℃で減圧留去したところ、無色透明な残留物 186 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 分析より下記式 (g) で表されるシリコーンであることが確認された (0.26 mol、収率 96%)。

【化 6 1】



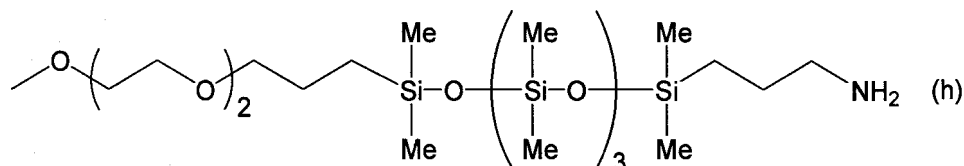
【0 1 1 3】

〔実施例 B 7〕

末端アミノ基および他の末端官能基を有するシリコーンの合成

実施例 6 で得られたシリコーン g) 185 g (0.26 mol)、イソプロピルアルコール 185 g、及び酢酸 1.8 g をジムロート、温度計及び攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込み、80℃で 3 時間反応させた。GC 測定にてトリメチルシリル化イソプロピルアルコールのピークが確認された。イソプロピルアルコールとトリメチルシリル化イソプロピルアルコールとの面積比より、脱シリル化反応の完結が確認された。また、反応完結は $^1\text{H-NMR}$ でも確認された。フラスコ内容物を室温まで冷却し、ハイドロタルサイト（キョーワード（登録商標）500、協和化学工業株式会社製）を 9.0 g 投入し、1 時間攪拌後、反応混合物を濾過した。濾液からイソプロピルアルコールを内温 100℃まで減圧留去し、無色透明な残留物 138 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりこれが下記式 (h) で表されるシリコーンであることを確認した (0.24 mol、収率 92%)。該残留物の GPC を測定したところシロキサン結合の切断は見られなかった。GPC 測定による主成分のピークはポリスチレン換算で $M_n = 1330$, $M_w = 1340$, $M_w/M_n = 1.00$ であり、そのピーク面積は 96.5% だった。

【化 6 2】



【0 1 1 4】

〔比較例 B 1〕

末端アミノ基および末端ヒドロキシル基を有するシリコーンの合成

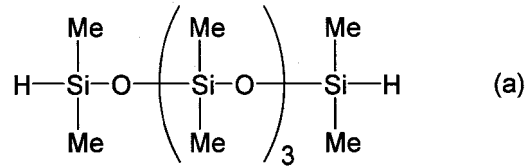
ジ（エチレングリコールプロピル）テトラメチルジシロキサン 339 g (1.0 mol)、ビス（アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン 249 g (1.0 mol)、オクタメチルテトラシロキサン 223 g (0.75 mol) をジムロート、温度計及び攪拌装置を付けた 1 L フラスコに仕込んだ。該フラスコにトリフルオロメタンスルホン酸を 0.4 g 投入し、反応混合物を 25℃で 8 時間反応させた。ハイドロタルサイト（キョーワード（登録商標）500、協和化学工業株式会社製）を 2.0 g 投入し、1 時間攪拌後、反応混合物を濾過し、無色透明なろ液 770 g を得た。このろ液を GC 測定したところ、多様な構造のシリコーンが確認され、末端アミノ基および末端ヒドロキシル基を有するシリコーンを単離することが不可能であった。

【0 1 1 5】

〔比較例 B 2〕

下記式 (a) で表されるジハイドロジェンポリシロキサン 714 g (2 mol)、

【化 6 3】



を、ジムロート、温度計、滴下ロートおよび攪拌装置を付けた 2 L フラスコに仕込み、80℃まで昇温した。該フラスコに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0.5 wt %）を 1.6 g 投入した。次いでアリルアミン 5.7 g（1 mmol）を滴下ロートに仕込み、80～90℃で 1 時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下後、GC により分析を行ったところ、脱水素反応による副生成物と思われる高分子量体など多様な構造の化合物が確認された。

10

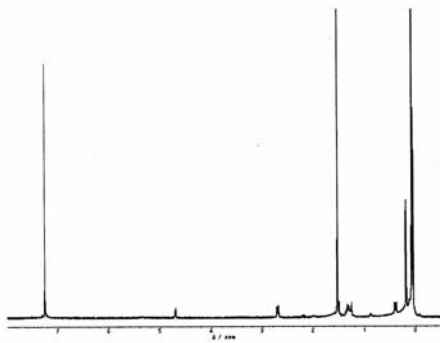
【産業上の利用可能性】

【0116】

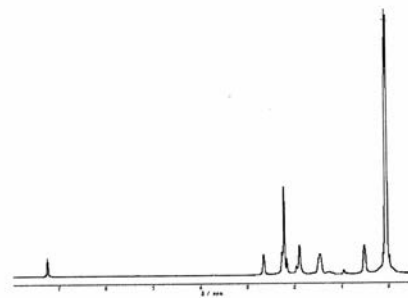
本発明の化合物は、二つの異なる末端官能基の反応性の違いにより単一化合物を用いて異なる改質を行うことを可能にする。特に、本発明のシリコーン化合物は、ポリシロキサンの両末端に異なる官能基を有し、十分なシロキサン含有率を有することができる。本発明の化合物及び該化合物の製造方法は、樹脂改質用途、医療用デバイスの材料として有用である。

20

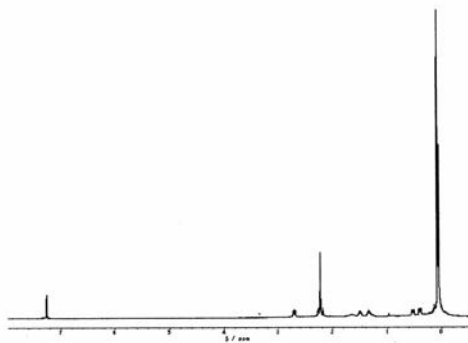
【図 1】



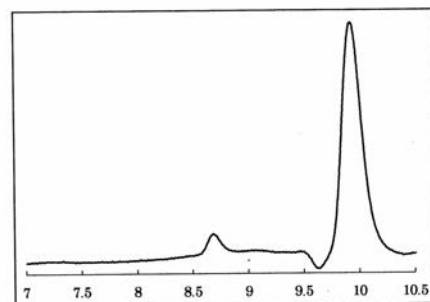
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AL08P BA02P BA03P BA04P BA08P BA31P BA81P
4J246 AA03 AB01 BA020 BA02X BB020 BB021 BB022 BB02X CA240 CA24X
CA260 CA26E CA26X CA650 CA65E CA65X CA770 CA77E CA77X FA291
FC121 FE13 HA57