

(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
2016年10月27日(27.10.2016)



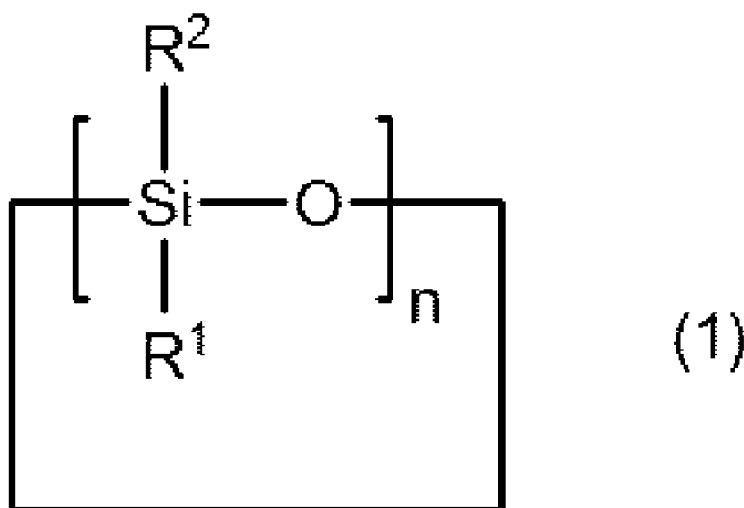
(10) 国際公開番号
WO 2016/170850 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/21 (2006.01) C08G 59/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056363
- (22) 国際出願日: 2016年3月2日(02.03.2016)
- (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 2015-085691 2015年4月20日(20.04.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 哲郎(YAMADA Tetsuro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 吉川 裕司(YOSHIKAWA Yuji); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: EPOXY GROUP-CONTAINING CYCLIC ORGANOSILOXANE

(54) 発明の名称: エポキシ基含有環状オルガノシロキサン



(57) Abstract: This epoxy group-containing cyclic organosiloxane represented by formula (1) includes at least two epoxy groups in a single molecule, and thus has excellent compatibility with other organic resins when prepared into a composition with a compound including an organic group that is reactive with said functional groups, and also exhibits a function as a binder. The epoxy group-containing cyclic organosiloxane also includes a hydrolyzable silyl group, and can thus also be expected to be effective as a silane coupling agent. (R¹ is an alkyl group or an aryl group; R² is a hydrogen atom or an alkyl group that may have a substituent selected from a halogen atom, a vinyl group, an epoxy group, a thirane group, a (meth)acrylic group, a mercapto group, an iso(thio)cyanate group, a hydrolyzable silyl group, a succinic anhydride group, a perfluoroalkyl group, a polyether group, and a perfluoropolyether group, wherein there is at least one R² including a hydrolyzable silyl group as a substituent and at least two R²'s including an epoxy group as a substituent; and n is an integer of from 3 to 6.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/170850 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

式 (1) で示されるエポキシ基含有環状オルガノシロキサンは、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有しているため該官能基と反応性を有する有機基を含有した化合物との組成物を調製した際に、他の有機樹脂との相溶性に優れ、バインダーとしての機能を発現する他、更に加水分解性シリル基も含むためシランカップリング剤としての効果も期待できる。(R¹はアルキル基又はアリール基、R²は水素原子又はハロゲン原子、ビニル基、エポキシ基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、加水分解性シリル基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれる置換基を有してもよいアルキル基であり、その内加水分解性シリル基を置換基とする R²が 1 個以上、エポキシ基を置換基とする R²が 2 個以上。n は 3 ~ 6 の整数。)

明 細 書

発明の名称：エポキシ基含有環状オルガノシロキサン

技術分野

[0001] 本発明は、環状シロキサンを主骨格とした1分子中に1個以上の加水分解性シリル基と2個以上のエポキシ基を含有する環状オルガノシロキサンに関する。

背景技術

[0002] エポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシランカップリング剤は、密着性向上剤（特許文献1：特開平06-287456号公報）、シリカ表面の処理（特許文献2：特開平08-146435号公報）等の特性を付与することが可能であり、塗料、コーティング剤、電子部品等様々な分野で使用されているが、この場合は加水分解性シリル基とエポキシ基とを1分子中に1個ずつ有するシランカップリング剤のみであり、バインダー効果は期待できない。

[0003] 一般に、シランカップリング剤を部分加水分解縮合して得られるオルガノオリゴシロキサン（以下、シロキサンオリゴマーと呼称する。）は、構造中に有機基と加水分解性シリル基を複数持った材料であるが、エポキシ基のような加水分解性のある有機基である場合には、シリル基部分の加水分解縮合と同時にエポキシ基も反応してしまうため同技術が応用できず、経時安定性が求められていた。

また、直鎖構造のヒドロジェンポリシロキサンにアリルグリシジルエーテルとビニルアルコキシシランなどを共付加させることが提案されている（特許文献3：特許第2816082号公報、特許文献4：特許第3063712号公報）。しかし、これらの方法で合成されたシロキサン化合物は、分子量分布が広く、高分子成分の影響により他の化合物との相溶性が悪化するなどの問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平06-287456号公報
特許文献2：特開平08-146435号公報
特許文献3：特許第2816082号公報
特許文献4：特許第3063712号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

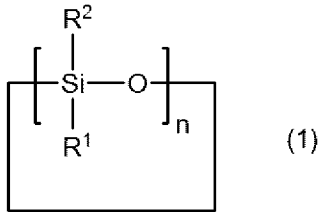
- [0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、環状シロキサンを主骨格とした1分子中に加水分解性シリル基を1個以上及びエポキシ基を2個以上有する環状オルガノシロキサンを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 3官能以上のエポキシ基含有化合物を使用することで樹脂の架橋密度を飛躍的に増大できることから、得られる樹脂成形品の機械的強度の向上が期待される。また、2官能エポキシ基含有化合物である場合にも、その他の有機基として例えば加水分解性シリル基を有する化合物は、樹脂中のバインダーとして機能する他、シランカップリング剤としての効果が期待される。
- [0007] 本発明者らは、かかる点から、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、1分子中に複数のヒドロシリル基及び1つ以上の加水分解性シリル基を有する環状オルガノヒドロジェンシロキサンと、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物とを白金及び／又は白金錯体存在下においてヒドロシリル化させることで得られる、一般式(1)で示される化合物が、上記課題の解決に有用であることを見出し、本発明をなすに至った。
- [0008] 従って、本発明は、下記に示すエポキシ基含有環状オルガノシロキサンを提供する。

〔1〕 下記一般式(1)で示されるエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

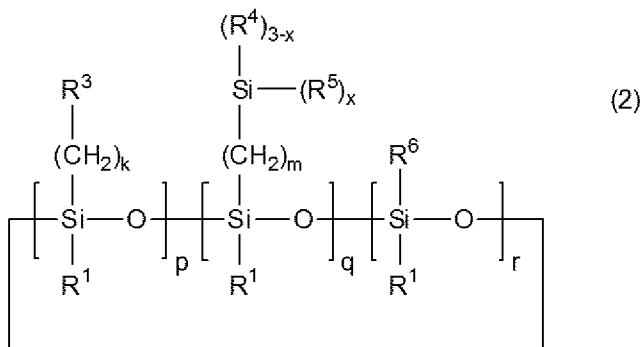
[化1]



(式中、R¹は各々独立に炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基、R²は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～14のアルキル基であって、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、エポキシ基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、加水分解性シリル基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、その内加水分解性シリル基を置換基とするR²が1個以上、エポキシ基を置換基とするR²が2個以上である。nは3～6の整数である。)

[2] 下記一般式(2)で示される〔1〕記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

[化2]

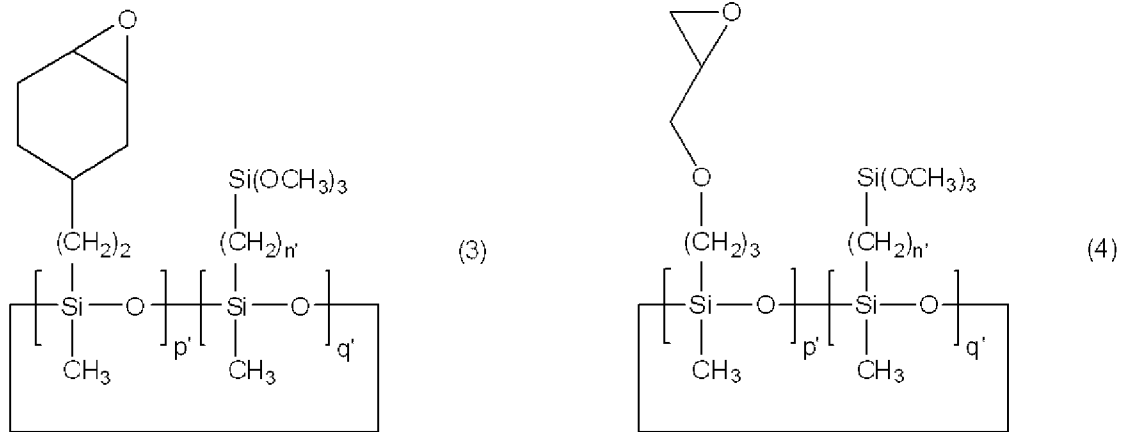


(式中、R¹は上記と同様であり、R³は各々独立にエポキシ基を含有する置換基、R⁴は各々独立に炭素数1～4のアルキル基、R⁵は各々独立にハロゲン原子、酸素原子を間に挟んでもよい炭素数1～20のアルコキシ基、又は炭素数6～10のアリーロキシ基であり、R⁶は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～14のアルキル基であって、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チ

オ) シアネート基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、 k は 2 ~ 8 の整数、 m は 2 ~ 14 の整数、 x は 1 ~ 3 の整数である。 $p \geq 2$ 、 $q \geq 1$ 、 $r \geq 0$ 、 $p + q + r$ は 3 ~ 6 の整数である。)

〔3〕 下記一般式 (3) 又は (4) で示される〔2〕記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

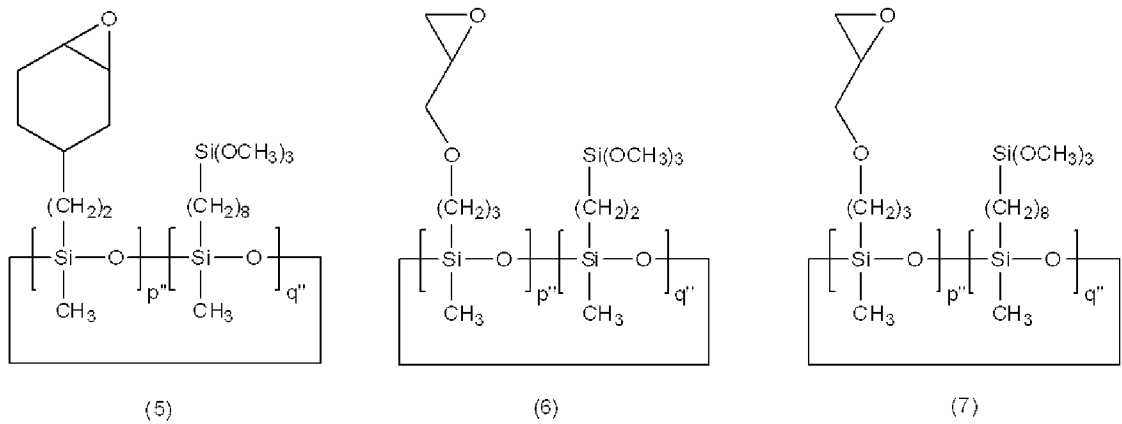
〔化3〕



(式中、各々独立に $p' \geq 2$ 、 $q' \geq 1$ 、 $p' + q'$ は 4 ~ 5 の整数、 n' は 2 ~ 8 の整数である。)

〔4〕 下記一般式 (5)、(6) 又は (7) で示される〔3〕記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

〔化4〕



(式中、各々独立に $p'' \geq 2$ 、 $q'' \geq 1$ 、 $p'' + q''$ は 4 ~ 5 の整数である。)

〔5〕 環状シロキサンがシクロテトラシロキサンである〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の環状オルガノシロキサンは、1分子中にエポキシ基を2個以上有しているため該官能基と反応性を有する有機基（例えば、アミン、水酸基、酸無水物基）を含有した化合物との組成物を調製した際に、それら化合物との反応性に優れる上に、高分子量体を含まないことから他の有機樹脂との相溶性も優れ、バインダーとしての機能を発現する他、更に加水分解性シリル基も含むためシランカップリング剤としての効果も期待できるこれまでに実例のない材料である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1で得られた1, 3, 5-トリス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-7-トリメトキシシリルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサンの¹H-NMRスペクトルである。

[図2]実施例1で得られた1, 3, 5-トリス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-7-トリメトキシシリルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサンのIRスペクトルである。

[図3]実施例2で得られた1, 3, 5-トリス(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサンの¹H-NMRスペクトルである。

[図4]実施例2で得られた1, 3, 5-トリス(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサンのIRスペクトルである。

[図5]実施例3で得られた1, 3, 5-トリス(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルエチルテトラメチルシクロテトラシロキサンの¹H-NMRスペクトルである。

[図6]実施例3で得られた1, 3, 5-トリス(3-グリシドキシプロピル)

ー 7 トリメトキシシリルエチルテトラメチルシクロテトラシロキサンの 1 R スペクトルである。

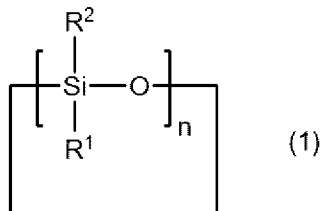
発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について具体的に説明する。

[環状オルガノシロキサン]

本発明の環状オルガノシロキサンは、環状シロキサン構造を主骨格とし、1 分子中に加水分解性シリル基を 1 個以上、及びエポキシ基を 2 個以上含んでなるものであればよく、より好ましくはエポキシ基を 3 個以上含むものである。該オルガノシロキサンの詳細な構造は下記一般式 (1) に示す環状シロキサンであり、加水分解性シリル基及びエポキシ基以外にも下記に列挙した有機官能基を有してもよい。

[0012] [化5]



(式中、R¹は各々独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基、R²は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 14 のアルキル基であって、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、エポキシ基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、加水分解性シリル基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、その内加水分解性シリル基を置換基とする R²が 1 個以上、エポキシ基を置換基とする R²が 2 個以上である。n は 3 ~ 6 の整数である。各繰り返し単位の配列は任意である。)

[0013] 上記オルガノシロキサンの一般式 (1) において、n はシロキサンのユニット数を示し、n は 3 ~ 6 の範囲であれば分布を持つものであっても問題ないが、より好ましくは熱力学的に安定であり、原料シロキサンの製造が容易

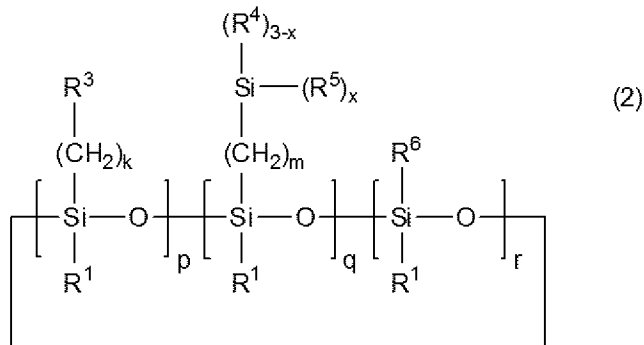
な $n = 4$ (シロキサン4量体；シクロテトラシロキサン) が好ましい。シロキサン構造が環状であることから、他の有機化合物との相溶性が優れ、硬化した際の収縮も抑えられる。

[0014] 上記オルガノシロキサンの一般式(1)において、 R^1 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~10のアリール基であり、代表的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等がアルキル基として挙げられ、フェニル基、ナフチル基等がアリール基として挙げられる。また、 R^2 は水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~14、特に1~8のアルキル基であって、主構造のアルキル基は先述した R^1 についてのアルキル基と同様であり、置換基としては塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、ビニル基、エポキシ基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、加水分解性シリル基、無水コハク酸基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ヘプタデカフルオロオクチル基等のパーフルオロアルキル基、ポリ(エチレンオキシド)基、ポリ(プロピレンオキシド)基等のポリエーテル基、ポリ(ヘキサフルオロエチレンオキシド)基等のパーフルオロポリエーテル基が挙げられる。

[0015] 本発明のオルガノシロキサンは、エポキシ基以外に加水分解性シリル基を含むことが必須である。加水分解性シリル基を含有することにより該オルガノシロキサンはシランカップリング剤としての機能を有する。加水分解性シリル基は、ケイ素原子に直結した1価の加水分解性原子(水と反応することでシラノール基を生成する原子)及びケイ素原子に直結した1価の加水分解性基(水と反応することでシラノール基を生成する基)の少なくとも一方を有するシリル基である限り特に限定されない。加水分解性シリル基は、前記オルガノシロキサン中に1個のみ存在しても2個以上存在してもよく、2個以上存在する場合は同種であっても異種であってもよい。加水分解性シリル

基及びエポキシ基を有するオルガノシロキサンの具体的な構造としては、下記一般式（２）で表すことができる。

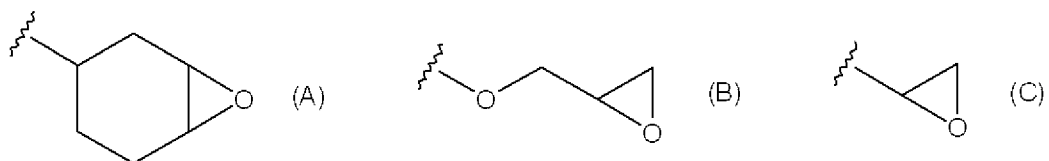
[0016] [化6]



（式中、 R^1 は上記と同様であり、 R^3 は各々独立にエポキシ基を含有する置換基、 R^4 は各々独立に炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は各々独立にハロゲン原子、酸素原子を間に挟んでもよい炭素数1～20、特に1～6のアルコキシ基、又は炭素数6～10のアリーロキシ基であり、 R^6 は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～14、特に1～8のアルキル基であつて、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、チラン基、（メタ）アクリル基、メルカプト基、イソ（チオ）シアネート基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基、及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、 k は2～8の整数、 m は2～14、特に2～8の整数、 x は1～3の整数である。 $p \geq 2$ 、 $q \geq 1$ 、 $r \geq 0$ 、 $p + q + r$ は3～6の整数である。各繰り返し単位の配列は任意である。）

[0017] R^3 のエポキシ基を含有する置換基としては、下記一般式（A）～（C）に示す置換基等が挙げられる。

[0018] [化7]



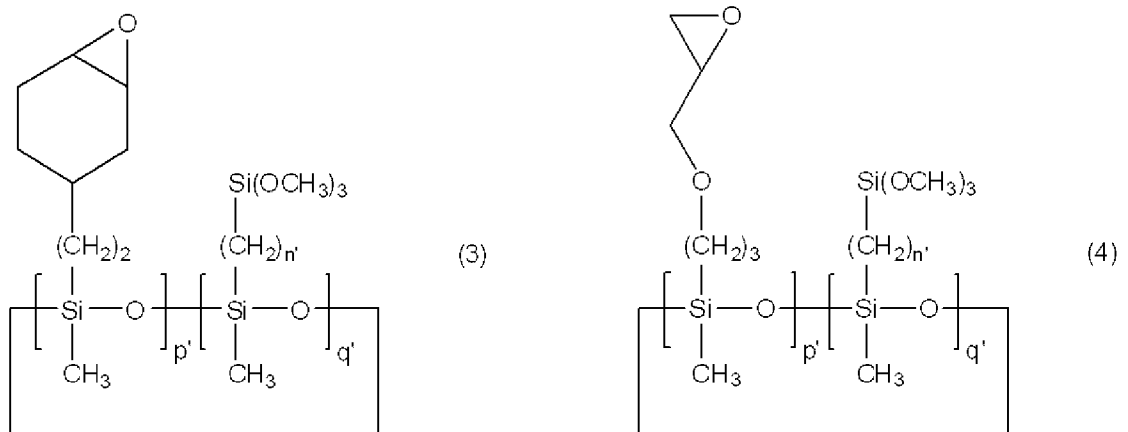
（但し、波線が付されている手が結合手を示す。）

[0019] 加水分解性シリル基の構造の詳細として、 R^4 は直鎖状又は分岐状であつて

よく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられ、原料の製造容易さからメチル基が好ましい。R⁵は水と反応することでシラノールを生成する基であり、具体的には塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、エチレングリコールモノアルキルエーテル基（例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル基）等の炭素原子の一部が酸素原子で置換されたアルコキシ基などが挙げられるが、ここに例示されたものに限らない。それらの中でも原料製造の容易さ、加水分解性のバランスからメトキシ基、エトキシ基が好ましい。また、R⁶の置換基のハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基、パーフルオロポリエーテル基としては、上記一般式（1）のR²について説明したものと同一ものを挙げる事ができる。

[0020] 上記一般式（2）で示されるオルガノシロキサンの具体例としては、例えば下記一般式（3）又は（4）で示されるものが挙げられる。

[0021] [化8]



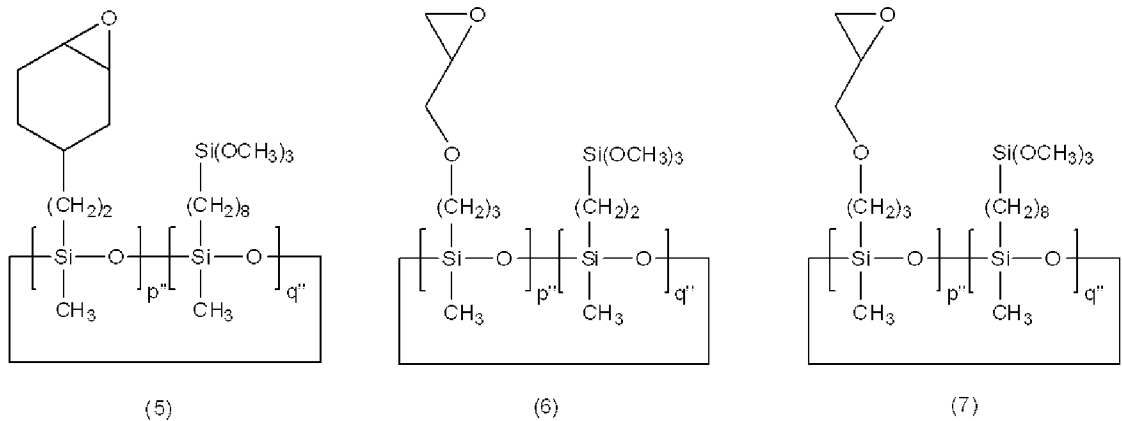
（式中、各々独立に $p' \geq 2$ 、 $q' \geq 1$ 、 $p' + q'$ は4～5の整数、 n' は2～8の整数である。各繰り返し単位の配列は任意である。）

[0022] 本発明のオルガノシロキサンとして、より具体的には、例えば下記一般式（5）、（6）又は（7）で示される化合物、即ち、1，3，5-トリス（2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル）-7-トリメトキシシリ

ルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-5, 7-ビス(トリメトキシシリルオクチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-3, 7-ビス(トリメトキシシリルオクチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-5, 7-ビス(トリメトキシシリルエチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-3, 7-ビス(トリメトキシシリルエチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリス(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-5, 7-ビス(トリメトキシシリルオクチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス(3-グリシドキシプロピル)-3, 7-ビス(トリメトキシシリルオクチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリス(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルエチルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス(3-グリシドキシプロピル)-3, 7-ビス(トリメトキシシリルエチル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-5-(トリメトキシシリルオクチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-3-(トリメトキシシリルオクチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-5-(トリメトキシシリルエチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-3-(トリメトキシシリルエチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-5-(トリメトキシシリルオクチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ビス

(3-グリシドキシプロピル)-3-(トリメトキシシリルオクチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-ビス(3-グリシドキシプロピル)-5-(トリメトキシシリルエチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,5-ビス(3-グリシドキシプロピル)-3-(トリメトキシシリルエチル)-7-プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

[0023] [化9]



(式中、各々独立に $p'' \geq 2$ 、 $q'' \geq 1$ 、 $p'' + q''$ は4~5の整数である。)

[0024] 本発明のオルガノシロキサンは、1分子中に少なくとも2個のSi-H基及び少なくとも1個の加水分解性シリル基を有する環状オルガノハイドロジェンシロキサンと、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物とを白金及び/又は白金錯体存在下においてヒドロシリル化させることにより製造される。必要により他の有機官能基を導入する場合には、対応する有機官能基を含有する不飽和化合物を上記オルガノハイドロジェンシロキサン中の一部のSi-H基に対してヒドロシリル化した後に、得られた環状オルガノハイドロジェンシロキサン中に残るSi-H基を炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物でヒドロシリル化させることで所望の化合物を得ることができる。この際、ヒドロシリル化させる順序としては特に限定されないが、反応効率の観点から炭素-炭素不飽和結合を含有するエポキシ基含有化合物を後でヒドロシリル化させることが好ましい。

- [0025] 即ち、1分子中に少なくとも2個のSi-H基及び少なくとも1個の加水分解性シリル基を有する環状オルガノヒドロジェンシロキサン中に含まれる一部のSi-H基と、必要により、置換基としてハロゲン原子、ビニル基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選択される少なくとも1種による置換又は非置換の不飽和炭化水素化合物とを白金及び/又は白金錯体存在下においてヒドロシリル化反応させた後、得られた環状オルガノヒドロジェンシロキサン中に残るSi-H基と、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物とをヒドロシリル化反応させることが好ましい。
- [0026] 本発明のオルガノシロキサンの製造方法において、反応温度は室温(25℃)~150℃であり、好ましくは40~130℃、より好ましくは70~120℃である。室温未満であると反応が進行しない、又は著しく反応速度が低いため生産性に欠ける場合がある。一方、150℃を超える場合には熱分解、又は意図しない副反応が生じるおそれがある。
- [0027] 本発明のオルガノシロキサンの製造方法において、反応時間は10分~24時間である。反応の進行により原料が十分に消費されるような時間であればよいが、好ましくは1~10時間、より好ましくは2~7時間である。10分未満であると原料消費が不十分となるおそれがあり、24時間を超えると既に原料が完全に消費されていて、不要な工程となり生産効率が低下してしまう場合がある。
- [0028] 本発明のオルガノシロキサンの製造方法において適宜反応溶媒を使用してもよい。原料と非反応性で、反応に使用する白金錯体の触媒毒にならないようなものであれば特に限定されないが、代表的にはヘキサン、ヘプタンといった脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレンといった芳香族炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールといったアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンといったケトン系溶媒が挙げられる。

[0029] 本発明におけるオルガノヒドロジェンシロキサンは、環状シロキサンを主骨格とし、1分子中にSi-H基を2個以上及び加水分解性シリル基を1個以上含むものであれば特に限定されず、その他の構造として直鎖状、分岐状といった構造を有してもよい。但し、バインダー成分として用いた際に、ある程度分子量分布が狭い方が不必要な架橋密度の増大を避けることができるため、低分子量とするためにも環状シロキサンであることは必須である。

[0030] 環状オルガノヒドロジェンシロキサンの具体的な例としては、1, 3, 5-トリメチル-1-トリメトキシシリルオクチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1-トリメトキシシリルヘキシルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1-トリメトキシシリルエチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1-トリエトキシシリルオクチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1-トリエトキシシリルヘキシルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1-トリエトキシシリルエチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルオクチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルオクチル-3-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルオクチル-5-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルヘキシルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルエチル-3-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルエチル-5-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルオクチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルオクチル-3-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルオクチル-5-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルヘキシルシクロ

テトラシロキサンの、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルエチル-3-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリエトキシシリルエチル-5-プロピルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3-ビス(トリメトキシシリルオクチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3-ビス(トリメトキシシリルヘキシル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3-ビス(トリエトキシシリルオクチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3-ビス(トリエトキシシリルヘキシル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 5-ビス(トリメトキシシリルオクチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 5-ビス(トリメトキシシリルヘキシル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 5-ビス(トリメトキシシリルエチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 5-ビス(トリエトキシシリルオクチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 5-ビス(トリエトキシシリルヘキシル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 5-ビス(トリエトキシシリルエチル)シクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1-トリメトキシシリルオクチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1-トリメトキシシリルヘキシルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1-トリメトキシシリルエチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1-トリエトキシシリルオクチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1-トリエトキシシリルヘキシルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル

ルー 1-トリエトキシシリルエチルシクロペンタシロキサン等が挙げられるが、ここに例示されたものに限らない。これらの中でも上述した理由と原料の入手の容易さから 1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルオクチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルエチルシクロテトラシロキサンが最も好ましい。

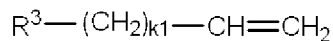
[0031] ここで、本発明においては、必要により加えられる不飽和炭化水素化合物が、下記式



(式中、R^{6a}は水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1~14、特に 1~8 のアルキル基であって、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものである。)

で示されるものであり、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物が、下記式

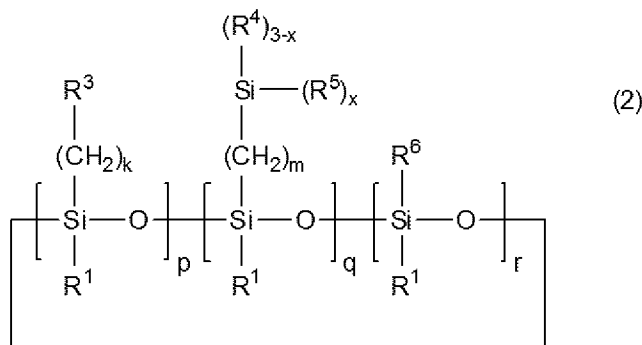
[0032] [化10]



(式中、R³はエポキシ基を含有する置換基、k1は0~6の整数である。)

[0033] で示されるものであり、下記一般式(2)で示されるエポキシ基含有環状オルガノシロキサンを得ることが好ましい。

[0034] [化11]



(式中、R¹は上記と同様であり、R³は各々独立にエポキシ基を含有する置換

基、 R^4 は各々独立に炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は各々独立にハロゲン原子、酸素原子を間に挟んでもよい炭素数1～20、特に1～6のアルコキシ基、又は炭素数6～10のアリーロキシ基であり、 R^6 は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～14、特に1～8のアルキル基であつて、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基、及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、 k は2～8の整数、 m は2～14、特に2～8の整数、 x は1～3の整数である。 $p \geq 2$ 、 $q \geq 1$ 、 $r \geq 0$ 、 $p + q + r$ は3～6の整数である。各繰り返し単位の配列は任意である。)

- [0035] 本発明における炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物は、ヒドロシリル化反応性を有するオレフィン含有のエポキシ基含有化合物であれば特に限定されないが、具体的には1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-7-オクテンが挙げられるが、ここに例示されたものに限らない。
- [0036] エポキシ基以外の上述した置換基 R^6 を導入する場合は、その置換基を有するオレフィン化合物(上述した、 $CH_2=CH-R^{6a}$)を用いればよい。
- [0037] 本発明における反応原料の使用比率はオルガノヒドロジェンシロキサン中のSi-H基1モルに対して炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を合計で0.7～1.5モルが好ましく、より好ましくは0.9～1.1モルである。
- [0038] なお、上記環状シロキサンのSi-H基数に対し、上記炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ基含有化合物、更に必要により添加されるオレフィン化合物の合計炭素-炭素不飽和結合基の数が少ない場合、 R^6 が水素原子であるものが得られる。
- [0039] 本発明におけるヒドロシリル化反応触媒は、公知の技術として知られている白金(Pt)及び/又は白金(Pt)を中心金属とする錯体化合物である

。具体的には、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸の1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体並びに該錯体を中和処理した化合物や、中心金属の酸化数がPt(II)やPt(0)の1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。好ましくは中心金属の酸化数がPt(IV)以外の錯体であることが付加位置選択性の点から望ましく、特にPt(0)、Pt(II)であることが好ましい。

[0040] 本発明におけるヒドロシリル化反応触媒の使用量は、ヒドロシリル化反応の触媒効果が発現する量であれば特に限定されないが、好ましくはオレフィン化合物の合計量1モルに対して白金金属換算で0.000001~1モルであり、より好ましくは0.000003~0.01モルである。0.000001モル未満である場合には十分な触媒効果が発現しないおそれがあり、1モルより多い場合には効果が飽和するため生産コストが高くなり不経済になってしまうおそれがある。

実施例

[0041] 以下、実施例を挙げて、本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、粘度はオストワルド粘度計により測定した25℃における値を示す。

[0042] [実施例1] 1, 3, 5-トリシロキサン(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-7-トリメトキシシロキサン(シロキサン)の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500mlセパラブルフラスコに、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシロキサン(シロキサン)100.0質量部(0.21モル)、トルエン100.0質量部、イソプロパノール30.0質量部、アセトニトリル0.09質量部、白金錯体(Pt(0)の1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体)のトルエン溶液を、Si-H基1モルに対して白金錯体が0.000003モル(白金換算)に相当する量を納め攪拌混合した。その後、加熱して内温85℃となったところで1, 2-エポキシ-4-ビニルシク

ロヘキサン 86.5 質量部 (0.70 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下と同時に反応が起こり、発熱が生じ、反応液温度が 85°C から徐々に上昇したため、加熱を停止し、反応液温度が 90°C を超えないように調整しながら滴下を継続した。滴下終了後、内温 80°C となるように加熱をしながら反応液を 1 時間熟成した後に、反応液の IR 並びに水素ガス発生量測定を行い Si-H 基の残存が無いことを確認した。その後、トリフェニルホスフィンの 25 質量%トルエン溶液 0.01 質量部を添加し、減圧留去 (80°C、2 mmHg) によりトルエン、イソプロパノール、アセトニトリル、過剰の 1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンを除去することで表題シロキサンを粘度 262 mm²/s、屈折率 1.4738 (25°C) の無色透明液体として得た。得られた表題シロキサンについて ¹H-NMR 並びに IR 測定を行った。結果をそれぞれ図 1 及び 2 に示す。

[0043] [実施例 2] 1,3,5-トリス(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルオクチルテトラメチルシクロテトラシロキサンの合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 500 ml セパラブルフラスコに、1,3,5,7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルオクチルシクロテトラシロキサン 100.0 質量部 (0.21 モル)、トルエン 100.0 質量部、白金錯体 (Pt (0) の 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体) のトルエン溶液を、Si-H 基 1 モルに対して白金錯体が 0.000003 モル (白金換算) に相当する量を納め攪拌混合した。その後、加熱して内温 85°C となったところでアリルグリシジルエーテル 79.7 質量部 (0.70 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下と同時に反応が起こり、発熱が生じ、反応液温度が 85°C から徐々に上昇したため、加熱を停止し、反応液温度が 90°C を超えないように調整しながら滴下を継続した。滴下終了後、内温 80°C となるように加熱をしながら反応液を 1 時間熟成した後に、反応液の IR 並びに水素ガス発生量測定を行い Si-H 基の残存が無いことを確認した。その後、減圧留去 (80°C、2 mmHg) によりトルエン、過剰のアリルグリシジルエーテルを除去することで表題シロキサ

ンを粘度 $7.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、屈折率 1.4559 (25°C) の無色透明液体として得た。得られた表題シロキサンについて $^1\text{H-NMR}$ 並びに IR 測定を行った。結果をそれぞれ図3及び4に示す。

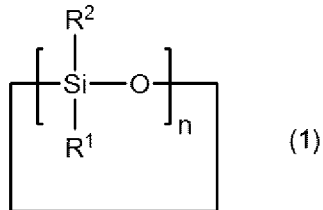
[0044] [実施例3] 1, 3, 5-トリシロキサン(3-グリシドキシプロピル)-7-トリメトキシシリルエチルテトラメチルシクロテトラシロキサンの合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500mlセパラブルフラスコに、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1-トリメトキシシリルエチルシクロテトラシロキサン100.0質量部(0.26モル)、トルエン100.0質量部、白金錯体($\text{Pt}(0)$ の1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体)のトルエン溶液を、 Si-H 基1モルに対して白金錯体が0.000003モル(白金換算)に相当する量を納め攪拌混合した。その後、加熱して内温 85°C となったところでアリルグリシジルエーテル117.4質量部(1.03モル)を1時間かけて滴下した。滴下と同時に反応が起こり、発熱が生じ、反応液温度が 85°C から徐々に上昇したため、加熱を停止し、反応液温度が 90°C を超えないように調整しながら滴下を続けた。滴下終了後、内温 80°C となるように加熱をしながら反応液を1時間熟成した後に、反応液の IR 並びに水素ガス発生量測定を行い Si-H 基の残存が無いことを確認した。その後、減圧留去(80°C 、 2 mmHg)によりトルエン、過剰のアリルグリシジルエーテルを除去することで表題シロキサンを粘度 $6.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、屈折率 1.4552 (25°C) の無色透明液体として得た。得られた表題シロキサンについて $^1\text{H-NMR}$ 並びに IR 測定を行った。結果をそれぞれ図5及び6に示す。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で示されるエポキシ基含有環状オルガノシロキサ
ン。

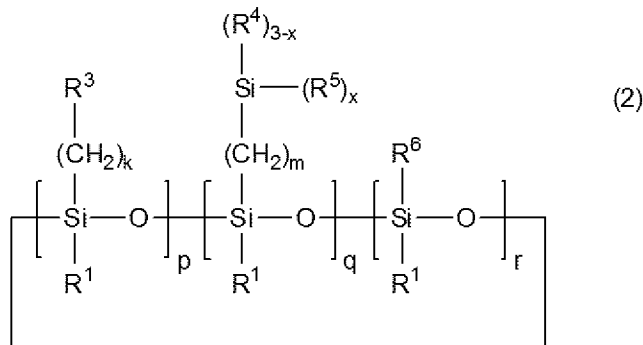
[化1]



（式中、R¹は各々独立に炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基、R²は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～14のアルキル基であって、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、エポキシ基、チラン基、（メタ）アクリル基、メルカプト基、イソ（チオ）シアネート基、加水分解性シリル基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、その内加水分解性シリル基を置換基とするR²が1個以上、エポキシ基を置換基とするR²が2個以上である。nは3～6の整数である。）

[請求項2] 下記一般式（2）で示される請求項1記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサ
ン。

[化2]

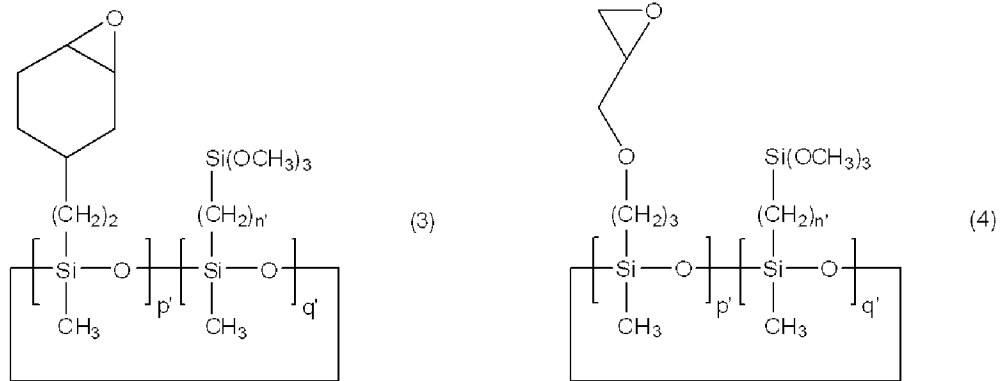


（式中、R¹は上記と同様であり、R³は各々独立にエポキシ基を含有する置換基、R⁴は各々独立に炭素数1～4のアルキル基、R⁵は各々

独立にハロゲン原子、酸素原子を間に挟んでもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、又は炭素数 6～10 のアリーロキシ基であり、R⁶は各々独立に水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1～14 のアルキル基であって、該置換基はハロゲン原子、ビニル基、チラン基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、イソ(チオ)シアネート基、無水コハク酸基、パーフルオロアルキル基、ポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものであり、k は 2～8 の整数、m は 2～14 の整数、x は 1～3 の整数である。p ≥ 2、q ≥ 1、r ≥ 0、p + q + r は 3～6 の整数である。)

[請求項3] 下記一般式 (3) 又は (4) で示される請求項 2 記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

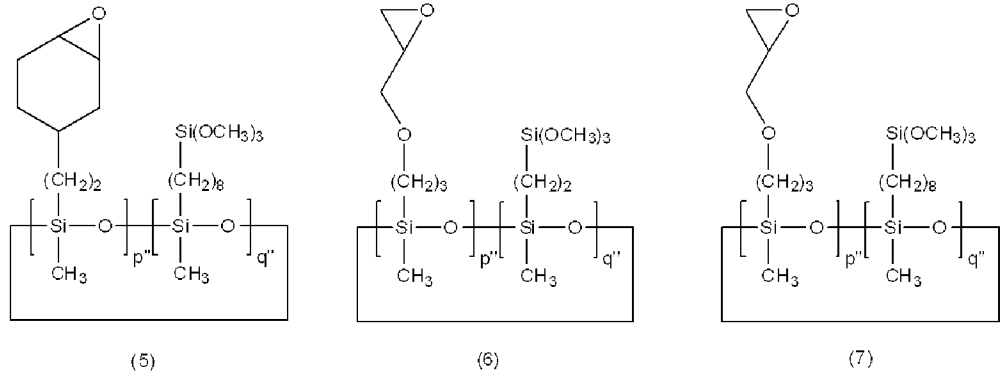
[化3]



(式中、各々独立に p' ≥ 2、q' ≥ 1、p' + q' は 4～5 の整数、n' は 2～8 の整数である。)

[請求項4] 下記一般式 (5)、(6) 又は (7) で示される請求項 3 記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

[化4]

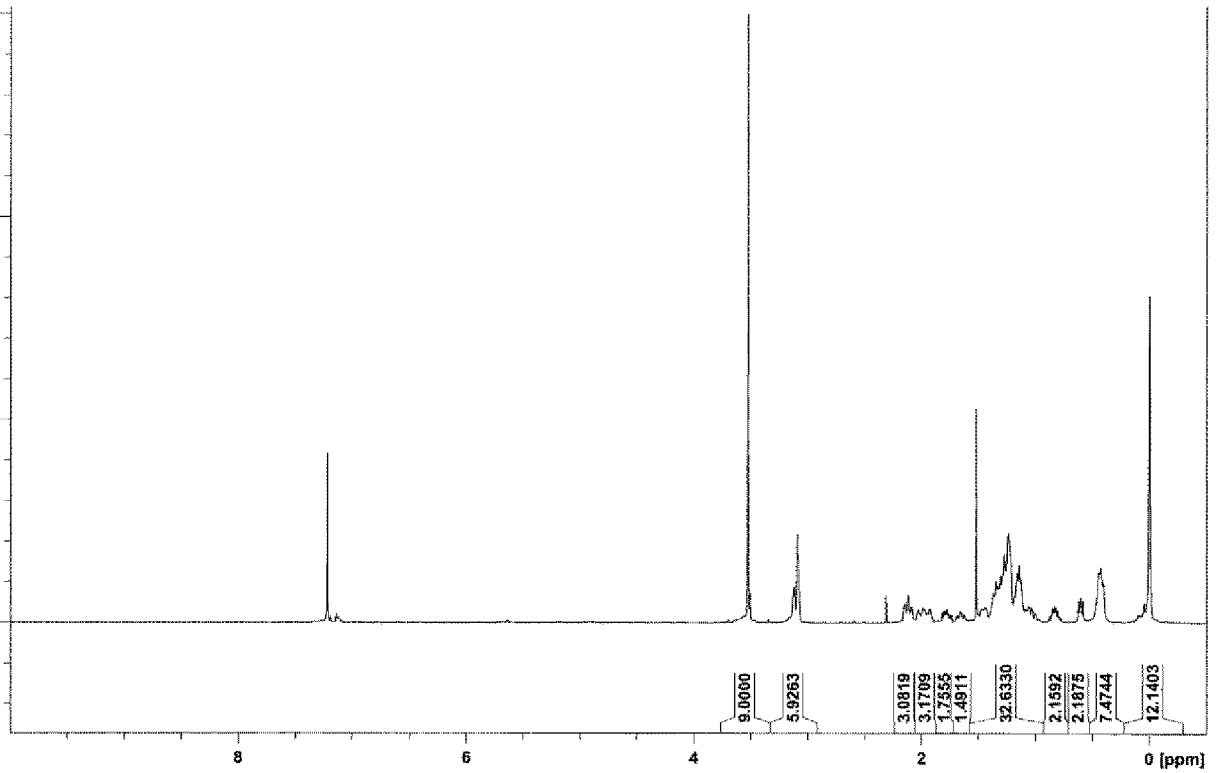


(式中、各々独立に $p'' \geq 2$ 、 $q'' \geq 1$ 、 $p'' + q''$ は4～5の整数である。)

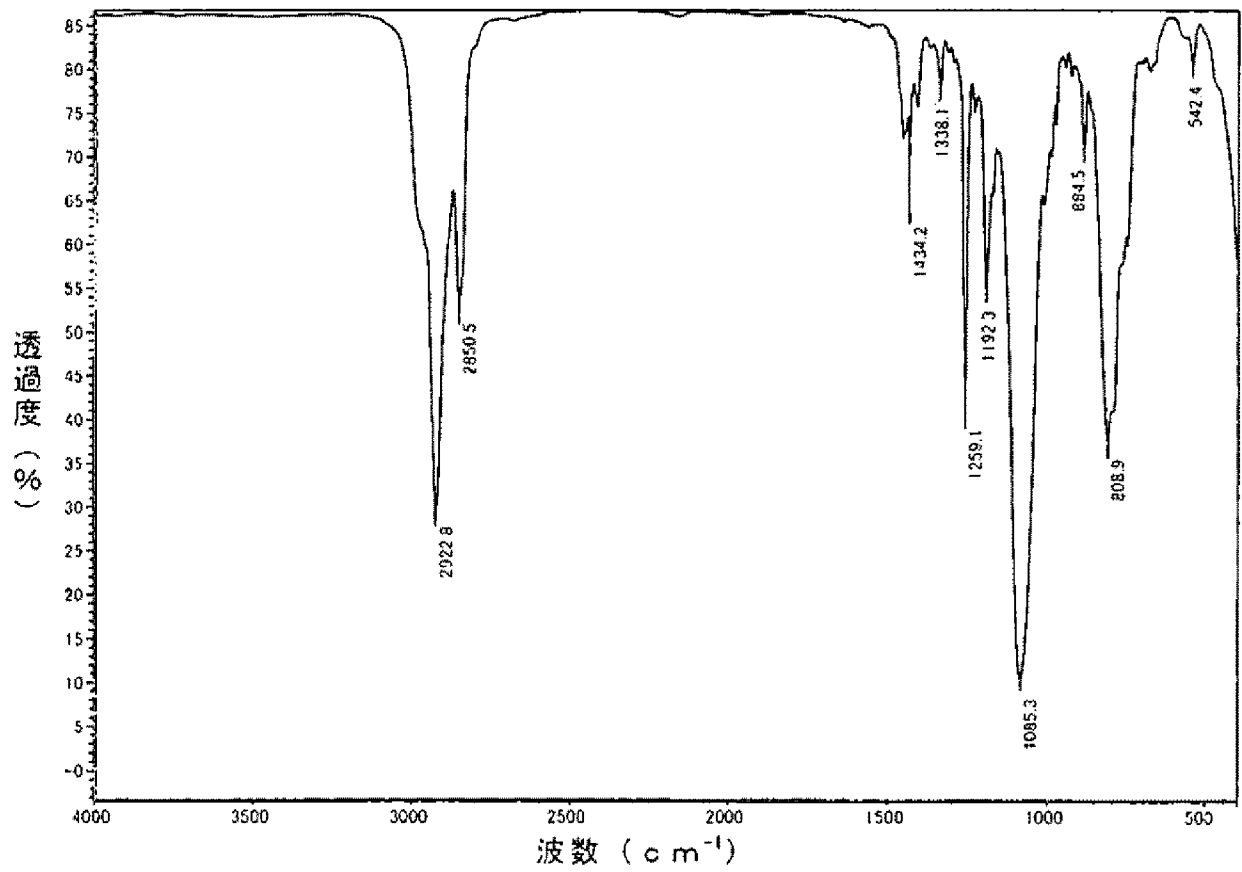
[請求項5]

環状シロキサンがシクロテトラシロキサンである請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ基含有環状オルガノシロキサン。

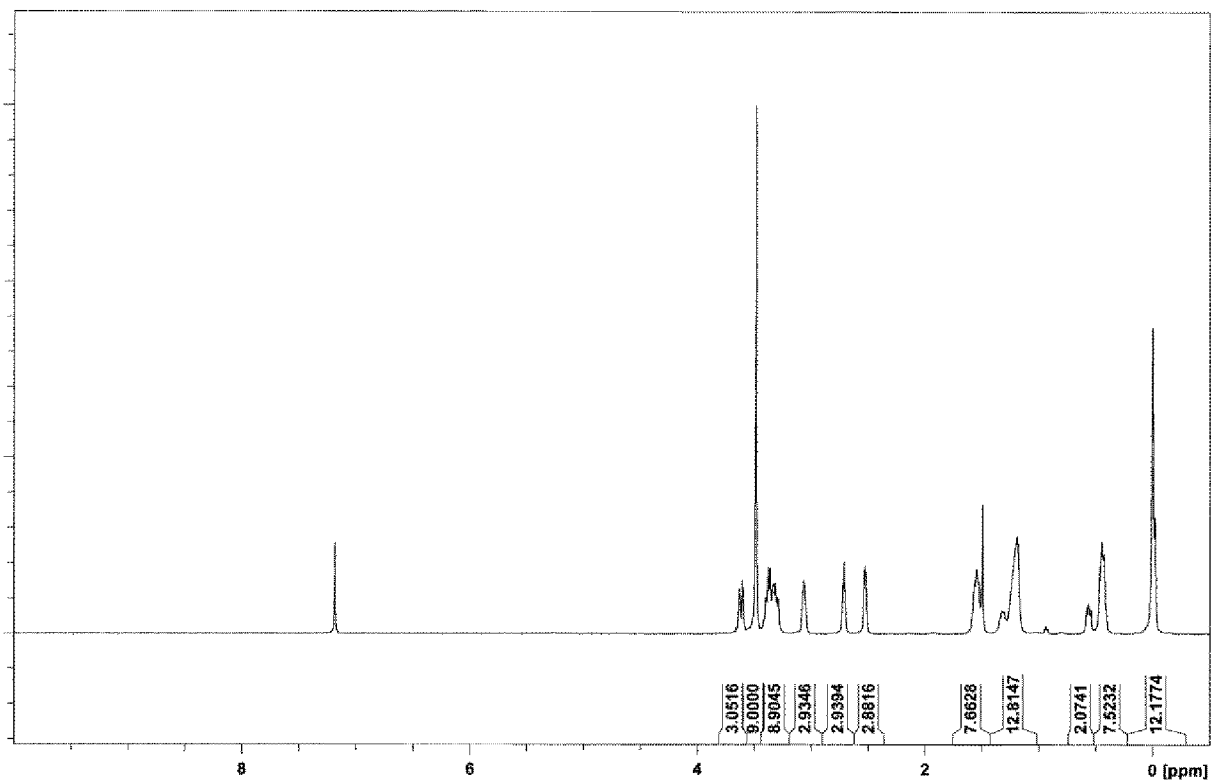
[図1]



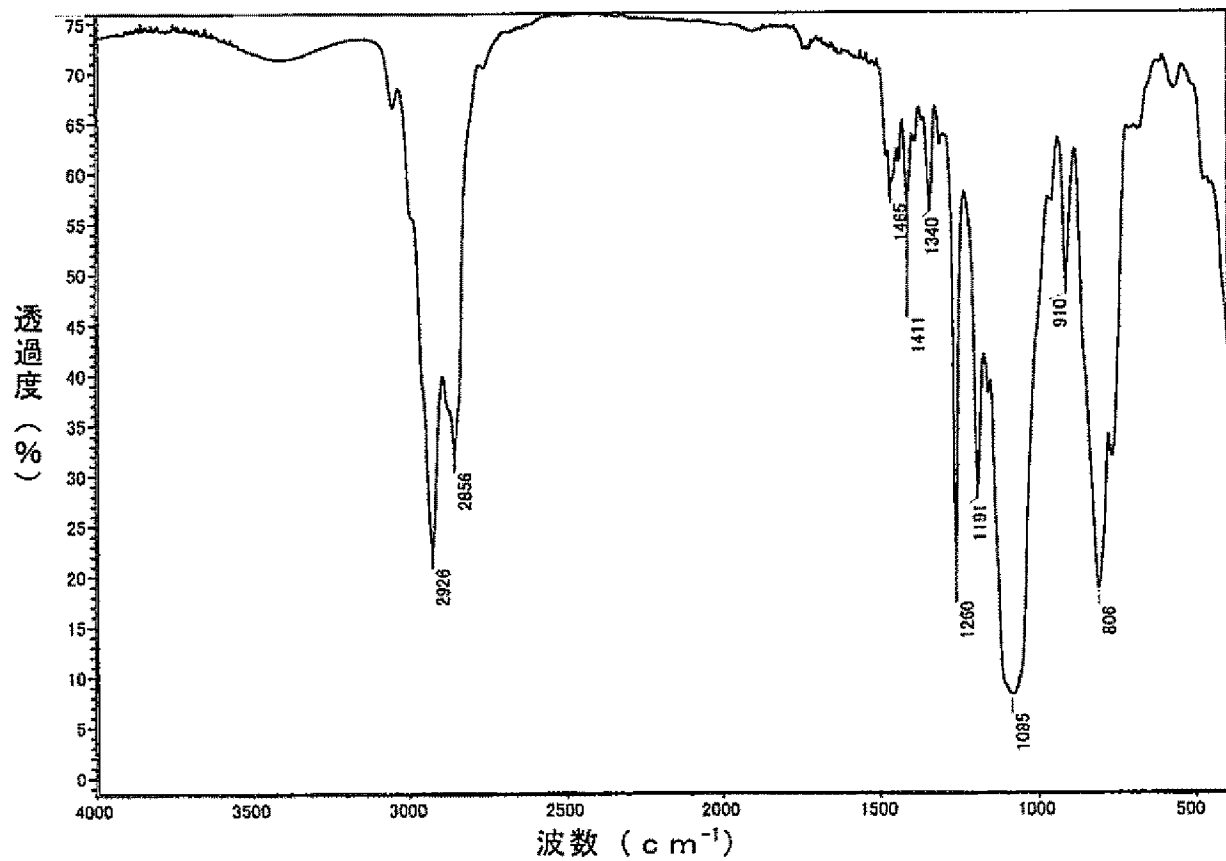
[図2]



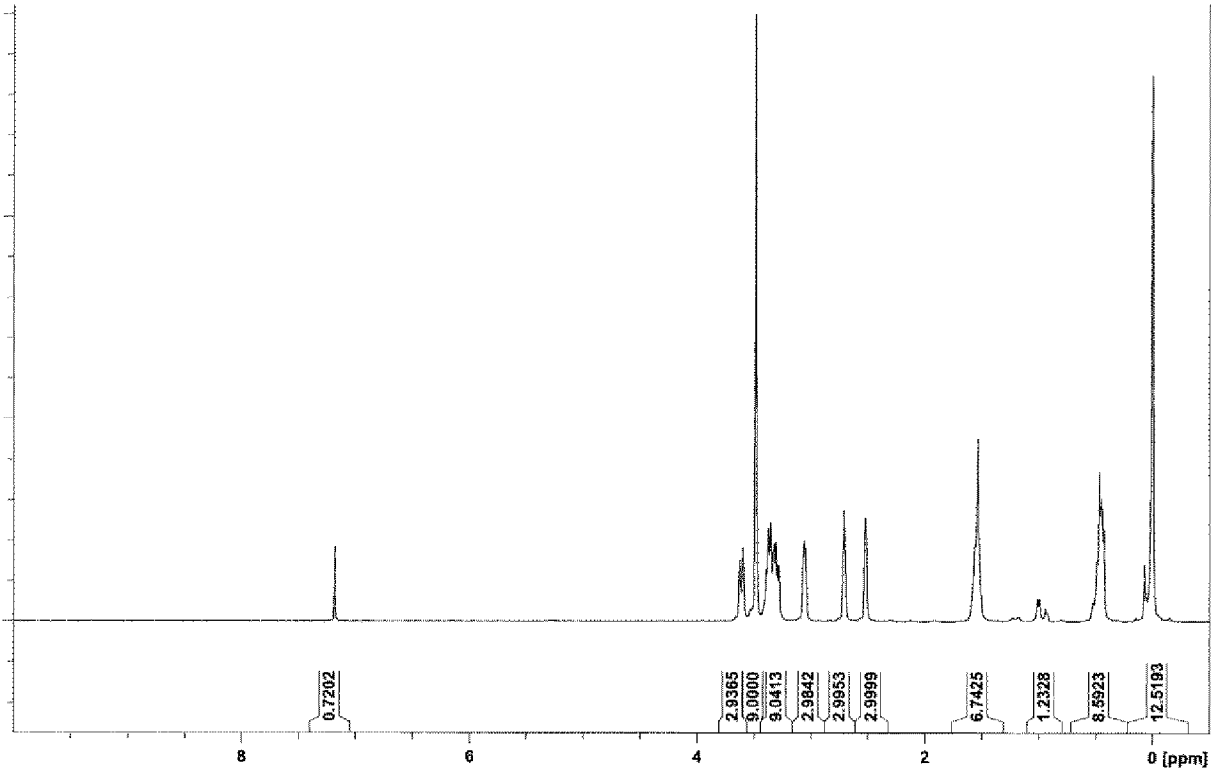
[図3]



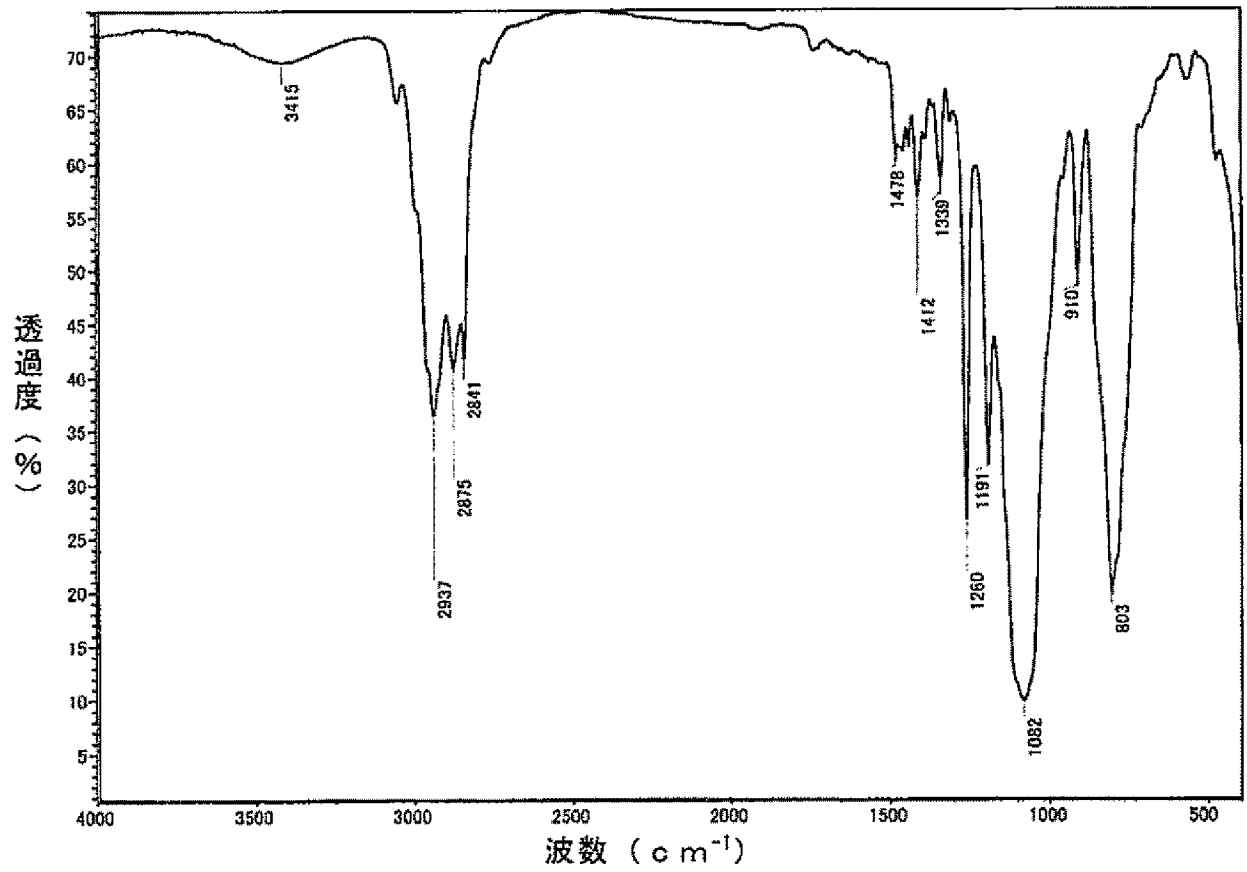
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056363

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6624236 B1 (Peter Bissinger), 23 September 2003 (23.09.2003), column 12, 2nd compound from the top; column 13, compounds & WO 2000/042092 A1	1-5
X	JP 2010-229324 A (NOF Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraphs [0050], [0053], [0054], [0055] (Family: none)	1-5
X	US 2007/0205399 A1 (Farhad G. Mizori), 06 September 2007 (06.09.2007), compounds 6, 15 (Family: none)	1-5
X A	JP 2013-32498 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; examples & CN 102942585 A1 & KR 10-2013-0006331 A1	1, 2, 5 3, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/21(2006.01)i, C08G59/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/21, C08G59/02		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 3-192151 A (松下電工株式会社) 1991.08.22, 特許請求の範囲、 実施例、多官能シランカップリング剤A (ファミリーなし)	1-5
X	JP 4-217690 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 1992.08.07, 特許請求の範囲、第3欄上から2番目の化合物、第4 欄上から3番目の化合物 & US 5290841 A, Claims, Column 3 the second compound and the 5th compound & US 5239085 A & US 5153332 A & EP 475437 A1	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 08.04.2016	国際調査報告の発送日 31.05.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9356

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 6624236 B1 (Peter Bissinger) 2003.09.23, 第12欄上から2番目の化合物、第13欄記載の化合物 & WO 2000/042092 A1	1-5
X	JP 2010-229324 A (日油株式会社) 2010.10.14, 特許請求の範囲、【0050】、【0053】、【0054】、【0055】 (ファミリーなし)	1-5
X	US 2007/0205399 A1 (Farhad G. Mizori) 2007.09.06, Compounds 6 and 15 (ファミリーなし)	1-5
X A	JP 2013-32498 A (信越化学工業株式会社) 2013.02.14, 特許請求の範囲、実施例 & CN 102942585 A1 & KR 10-2013-0006331 A1	1、2、5 3、4