

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4055397号
(P4055397)

(45) 発行日 平成20年3月5日 (2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日 (2007.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 7/12 (2006.01)
C O 8 K 5/5419 (2006.01)C O 7 F 7/12 X
C O 8 K 5/5419

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-338983 (P2001-338983)
 (22) 出願日 平成13年11月5日 (2001.11.5)
 (65) 公開番号 特開2003-137891 (P2003-137891A)
 (43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)
 審査請求日 平成16年6月2日 (2004.6.2)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100103595
 弁理士 西川 裕子
 (72) 発明者 小池 則之
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見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
 (72) 発明者 山口 博正
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見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

最終頁に続く

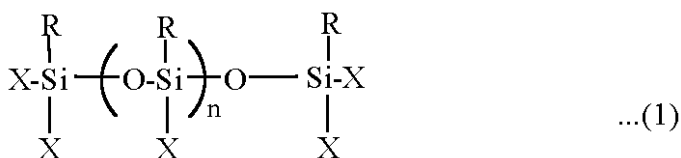
(54) 【発明の名称】 含フッ素有機ケイ素化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示される含フッ素有機ケイ素化合物。

【化 1】



〔式中、Rは独立に - (CH₂)_a - R_f (但し、R_fは炭素数1～12の1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基であり、aは2又は3である。)であり、Xは - OSi(CH₃)₂Hであり、nは0又は1である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、付加反応の架橋剤として有効である新規な含フッ素有機ケイ素化合物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

付加反応硬化型ゴム組成物は、通常、ビニル基等のアルケニル基を有するベースポリマー

10

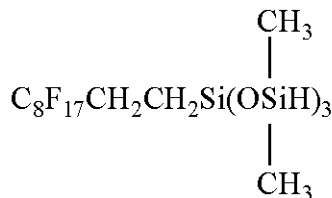
20

と、ケイ素原子に直接結合する水素原子（即ち、S i H基）を3個以上有する化合物と、白金系触媒等の付加反応触媒とを含有し、上記ベースポリマーのアルケニル基に上記S i H基が付加して、硬化するものである。

【0003】

この場合、S i H基を有する公知の含フッ素有機ケイ素化合物としては、次のものが挙げられる。即ち、下記式で示されるようにフルオロアルキル置換基を有するS i 原子に酸素原子を介して3個のS i H基が結合している構造のものである（特開平3 - 197484号公報）。

【化2】



10

【0004】

この化合物は、フルオロアルキル基を有するため、フッ素含有率の高いベースポリマーと相溶することができる。特にパーフルオロポリエーテルを末端変性したベースポリマーを用いる場合には、架橋剤として大変有用である。

【0005】

ところで、付加反応硬化型ゴム組成物の硬化後のゴム物性、特に硬さ及びモジュラスは、ベースポリマーの分子量と架橋剤1分子中に含まれるS i H基の数によって支配される。即ち、同じベースポリマーを用いる限り、上記の化合物を架橋剤として用いると、限られた範囲の硬さ及びモジュラスの硬化物しか得ることができないという問題点があった。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、フッ素含有率の高いベースポリマーとの相溶性に優れ、S i H基を4個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物を提供することを目的とする。

【0007】

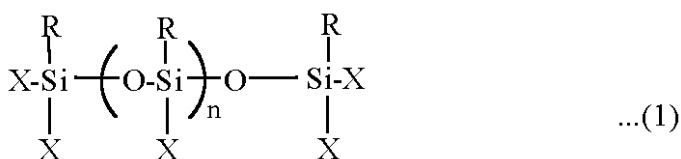
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フルオロアルキル置換基を有するトリクロロシランとジメチルクロロシランの共加水分解により、下記一般式（1）で示される、フルオロアルキル置換基を含有し、かつ1分子中に4個以上のS i H基を有する含フッ素有機ケイ素化合物が得られ、この含フッ素有機ケイ素化合物は、フッ素含有率の高いベースポリマーとの相溶性に優れることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】

従って、本発明は、下記一般式（1）で示される含フッ素有機ケイ素化合物を提供するものである。

【化3】



40

〔式中、Rは独立に $-(\text{CH}_2)_a-\text{Rf}$ （但し、Rfは炭素数1～12の1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基であり、aは2又は3である。）であり、Xは $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ であり、nは0又は1である。〕

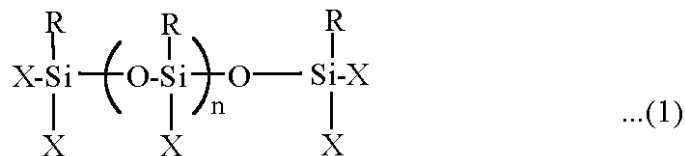
【0009】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、下記一般式（1）で示されるものである。

50

【化 4】



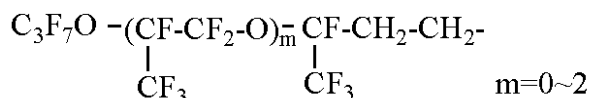
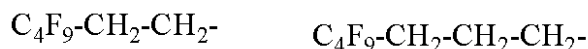
〔式中、Rは独立に $-(\text{CH}_2)_a-\text{Rf}$ （但し、Rfは炭素数1～12の1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基であり、aは2又は3である。）であり、Xは $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ であり、nは0又は1である。〕

【0010】

ここで、Rは独立に $-(\text{CH}_2)_a-\text{Rf}$ （但し、Rfは炭素数1～12の1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基であり、aは2又は3である。この中で、フッ素含有率の高いベースポリマーへの相溶性が高いという観点から、炭素数が4～12のものが好ましい。Rの例としては、下記のものが挙げられる。

【0011】

【化 5】



【0012】

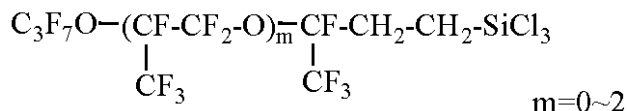
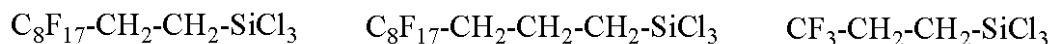
Xは $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ であり、nは0又は1である。

【0013】

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、例えばフルオロアルキル置換基又はフルオロオキシアルキル置換基を有するトリクロロシランとジメチルクロロシランの共加水分解により合成することができる。フルオロアルキル置換基、フルオロオキシアルキル置換基を有するトリクロロシランとしては下記のものを使用できる。

【0014】

【化 6】



【0015】

共加水分解は、フルオロアルキル置換基又はフルオロオキシアルキル置換基を有するトリクロロシランとジメチルクロロシランの混合物を、塩酸水溶液中に滴下することにより行うことができる。ここで、フルオロアルキル置換基又はフルオロオキシアルキル置換基を有するトリクロロシランとジメチルクロロシランの混合比は、フルオロアルキル置換基又はフルオロオキシアルキル置換基を有するトリクロロシラン1モルに対してジメチルクロ

10

20

30

40

50

ロシラン 1.2 ~ 2.5 モルが好ましい。特に、ジメチルクロロシラン 1.6 ~ 2.0 モルの範囲が好ましい。

【0016】

なお、上記混合物は、予め溶媒で希釈することが好ましい。溶媒としてはトルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン、HCF₃-225などが好適である。

【0017】

塩酸水溶液は、25 ~ 35 % 濃度のものを使用することができる。使用量は、加水分解反応で発生する塩酸を溶解しうる量（反応温度において過飽和にならない量）であれば特に制限はない。

10

【0018】

滴下方法は、塩酸水溶液を攪拌しながら、フルオロアルキル置換基又はフルオロオキシアルキル置換基を有するトリクロロシランとジメチルクロロシランの混合物を滴下するとよい。滴下中の温度は -20 ~ 10 が好適である。温度が 10 よりも高くなると副反応が増大し目的物の収率が低下するおそれがある。滴下終了後、上記温度範囲を保ちつつ 1 ~ 2 時間攪拌を継続することにより反応を完結させることができる。

【0019】

反応終了後、混合物を氷水中に投入して塩酸を希釈し、有機相を水洗して酸分を除去した後、溶媒をストリップすると、本発明の含フッ素有機ケイ素化合物を含有する混合物が得られる。目的とする化合物を単離するには、蒸留、抽出、カラムクロマトグラフィー等の方法が使用できる。

20

【0020】

本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、付加反応の架橋剤はもとより、変性用中間体等、種々の用途に利用することができる。

【0021】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0022】

【実施例 1】

30

温度計、攪拌機を備えた 500 ml の四つ口フラスコに 35 % 塩酸水溶液を 240 g 及びテトラヒドロフラン 40 g を仕込み、冷媒を用いて内部温度が -12 になるように冷却した。その後、C₈F₁₇CH₂CH₂SiCl₃ 80.0 g、ジメチルクロロシラン 26.0 g 及び 1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン 120 g の混合物を滴下した。滴下中の内部温度は -12 ~ -8 であり、滴下所要時間は 1 時間であった。滴下終了後、-12 ~ -10 にて 1 時間 30 分攪拌した。

【0023】

その後、反応混合物を 1 L の氷水中に投入し、よく攪拌してから有機相を分離した。有機相をさらに水洗した後、蒸留して溶媒を除去することにより、反応混合物 82.0 g を得た。

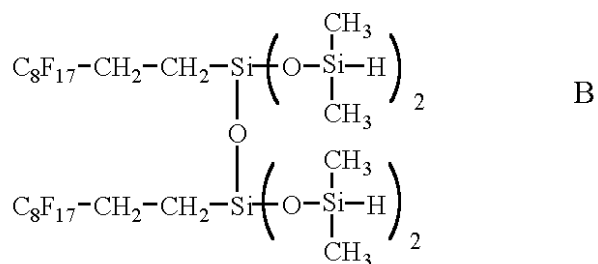
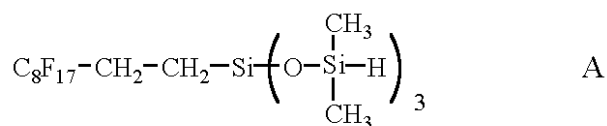
40

【0024】

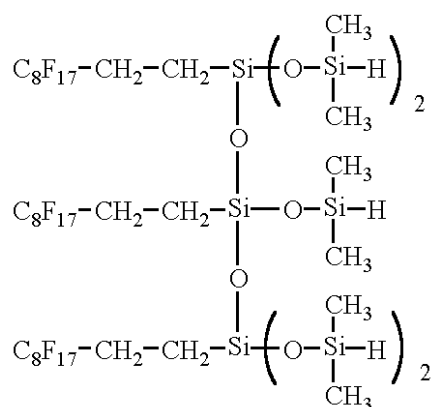
得られた反応混合物を、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の 3 化合物を有することが確認された。

【0025】

【化 7】



10



20

【 0 0 2 6 】

各化合物の含有率と沸点のデータを示す。

構造	含有率 (GC%)	沸点
A	38.4	92~94℃/4mmHg
B	25.6	175~189℃/mmHg
C	11.7	—
その他	24.3	—

30

【 0 0 2 7 】

下記に単離したB成分のNMRスペクトルデータを示し、図1にIR分析のチャートを示す。

40

¹H-NMR分析結果 (TMS基準、ppm)

	δケミカルシフト (ppm)	積分比
Si-CH ₃	0.05	6.00
Si-CH ₂	0.63	1.08
CF ₂ -CH ₂	2.00	1.06
Si-H	4.61	1.00

【 0 0 2 8 】

50

【発明の効果】

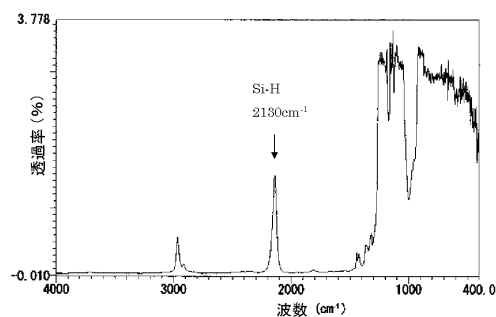
本発明の含フッ素有機ケイ素化合物は、フッ素含有率の高いベースポリマーとの相溶性に優れ、Si-H基を4個以上有するため、目的の硬さ及びモジュラスの付加反応硬化型ゴムを得るために、架橋剤として有用である。

【0029】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1におけるIR分析のチャートを示すものである。

【図1】



フロントページの続き

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特開平 3 - 1 9 7 4 8 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

C07F 7/12