(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7636130号
(P7636130)

(45)発行日　令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日　令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類

		FI	
C08G	*77/46 (2006.01)*	C08G	77/46
C08G	*77/20 (2006.01)*	C08G	77/20
C08G	*77/385 (2006.01)*	C08G	77/385
C08F	*299/08 (2006.01)*	C08F	299/08

請求項の数　9　（全40頁）

(21)出願番号　特願2023-555060(P2023-555060)
(86)(22)出願日　令和4年9月21日(2022.9.21)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/035165
(87)国際公開番号　WO2023/063037
(87)国際公開日　令和5年4月20日(2023.4.20)
審査請求日　令和6年3月29日(2024.3.29)
(31)優先権主張番号　特願2021-169209(P2021-169209)
(32)優先日　令和3年10月15日(2021.10.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目４番１号
(74)代理人　110003063
弁理士法人牛木国際特許事務所
(72)発明者　鈴木 嵩之
群馬県安中市松井田町人見１－１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
(72)発明者　後藤 智幸
群馬県安中市松井田町人見１－１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
審査官　小森 勇

最終頁に続く

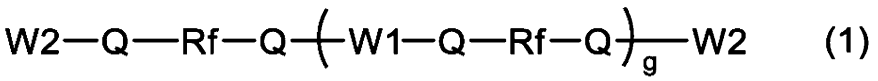
(54)【発明の名称】　パーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン、及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記式（１）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。

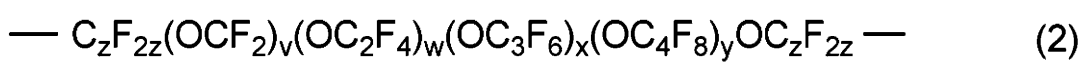
【化１】



$$W2—Q—Rf—Q—\left(—W1—Q—Rf—Q—\right)_g—W2 \qquad (1)$$

［式（１）中、
Ｒｆは下記式（２）

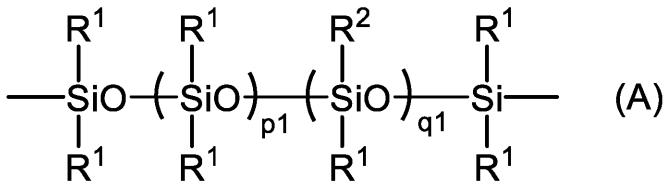
【化２】



$$—C_zF_{2z}(OCF_2)_v(OC_2F_4)_w(OC_3F_6)_x(OC_4F_8)_yOC_zF_{2z}— \qquad (2)$$

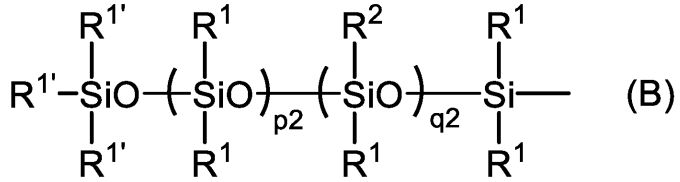
（式（２）中、ｚは１～４の数であり、ｖ、ｗ、ｘ及びｙはそれぞれ独立に０～２００の数であり、ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＝３～２００である。また、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、
Ｗ１は下記式（Ａ）

【化３】



（式（Ａ）中、Ｒ[1]は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。ｐ１及びｑ１はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される２価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｗ２はそれぞれ独立に下記式（Ｂ）

【化４】



（式（Ｂ）中、Ｒ[1]は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。Ｒ[1]’は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。ｐ２及びｑ２はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される１価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
但し、上記式（Ａ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ１と上記式（Ｂ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ２は同時に０とならず、
Ｑは炭素数２～１２の２価の有機基であり、また、上記式（１）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ１の末端のケイ素原子又はＷ２の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、
ｇは０以上の数である。］

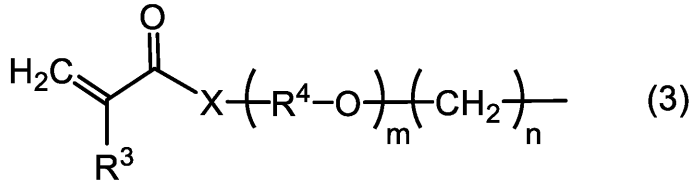
【請求項２】

数平均分子量が３，０００～５００，０００であり、１分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量が５０％以上、９９％以下である、請求項１に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。

【請求項３】

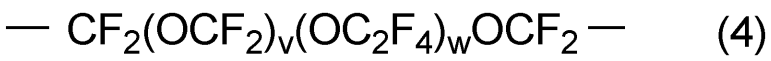
Ｒ[2]で表される（メタ）アクリロイル基を有する１価の基が、下記式（３）で表される基である、請求項１又は２に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。

【化５】

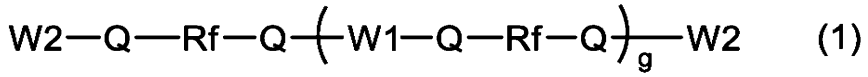


（式（３）中、Ｒ[3]は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基である。Ｒ[4]は炭素数２～４のアルキレン基である。ｍは０～６０の数であり、ｎは３～８の数である。）

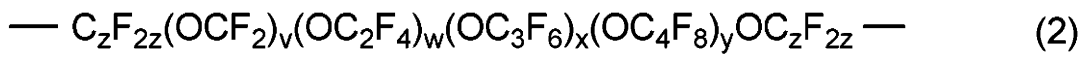
【請求項４】
Ｒｆで表されるパーフルオロポリエーテルブロックが、下記式（４）で表される基である、請求項１又は２に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。
【化６】



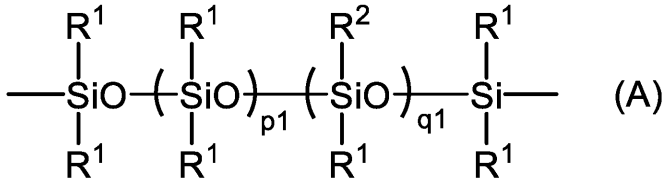
（式（４）中、ｖ及びｗはそれぞれ０～２００の数で、但しｖ＋ｗ＝３～２００である。また、（OC_2F_4）の繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
【請求項５】
（ａ）成分：下記式（５）で表されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体と、
（ｂ）成分：（メタ）アクリロイル基を有するポリシロキサンを混合し、
（ｃ）成分：酸触媒の存在下で
（ａ）成分と（ｂ）成分のシロキサン間の交換反応工程を有する、下記式（１）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。
【化７】



［式（１）中、
Ｒｆは下記式（２）
【化８】

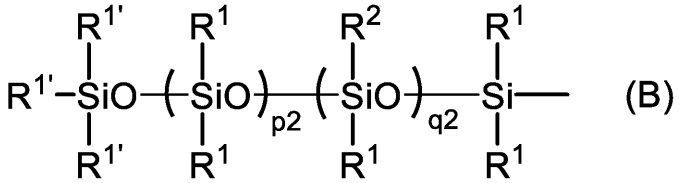


（式（２）中、ｚは１～４の数であり、ｖ、ｗ、ｘ及びｙはそれぞれ独立に０～２００の数であり、ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＝３～２００である。また、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、
Ｗ１は独立して下記式（Ａ）
【化９】



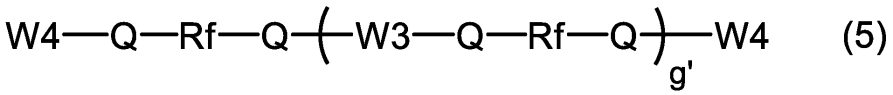
（式（Ａ）中、R^1は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。R^2は独立して（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。ｐ１及びｑ１はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される２価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｗ２はそれぞれ独立に下記式（Ｂ）

【化１０】



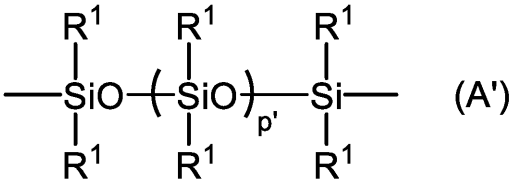
（式（Ｂ）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ^{2}は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。Ｒ^{1}’は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。ｐ２及びｑ２はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される１価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
但し、上記式（Ａ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ１と上記式（Ｂ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ２は同時に０とならず、
Ｑは炭素数２～１２の２価の有機基であり、上記式（１）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ１の末端のケイ素原子又はＷ２の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、
ｇは０以上の数である。］

【化１１】



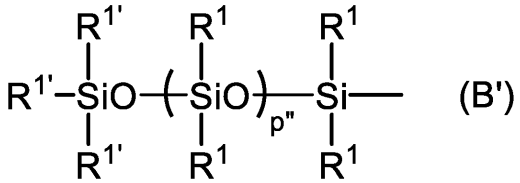
［式（５）中、Ｒｆは上記式（２）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、Ｗ３はそれぞれ独立に下記式（Ａ’）

【化１２】



（式（Ａ’）中、Ｒ^{1}は上記と同じである。ｐ’は０～１，０００の数である）
で表される２価オルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｗ４はそれぞれ独立に下記式（Ｂ’）

【化１３】



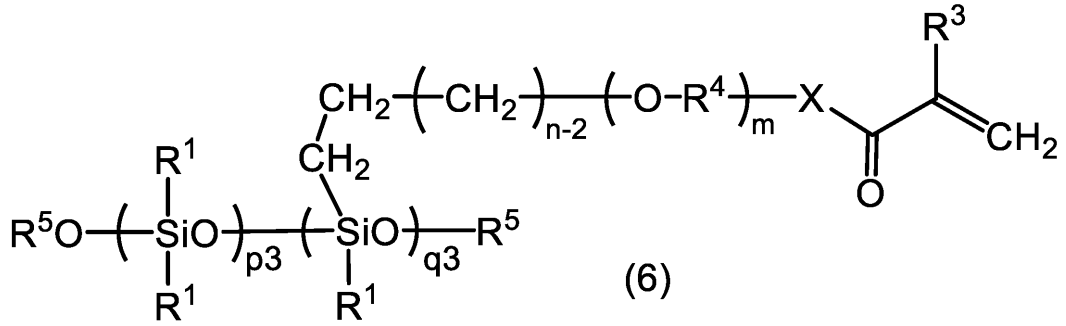
（式（Ｂ’）中、Ｒ^{1}、Ｒ^{1}’は上記と同じである。ｐ”は０～１，０００の数である）
で表される１価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｑは上記と同じである。また、上記式（５）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ３の末端のケイ素原子又はＷ４の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、
ｇ’は０以上の数である。］

【請求項６】

（ｂ）成分が、下記式（６）又は下記式（７）で表される（メタ）アクリロイル基を有

するポリシロキサンの１種以上である、請求項５に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

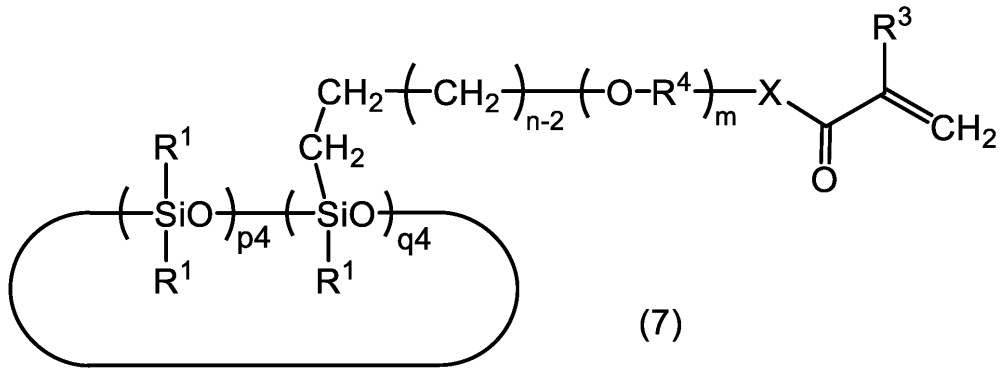
【化１４】



(6)

（式（６）中、R^1は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。R^5は独立して水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は－ＳｉR^1_3（R^1は上記と同じである。）である。R^3は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基である。R^4は炭素数２～４のアルキレン基である。ｍは０～６０の数であり、ｎは３～８の数である。ｐ３は０～１，０００の数であり、ｑ３は１～１００の数である。）

【化１５】



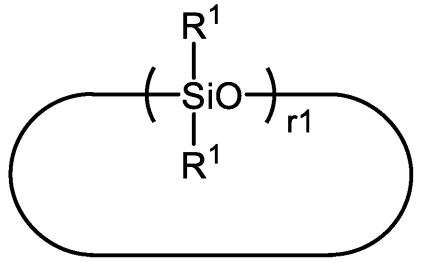
(7)

（式（７）中、R^1、R^3、R^4、Ｘ、ｍ及びｎは上記と同じである。ｐ４は０～６の数であり、ｑ４は１～８の数である。但し、３≦ｐ４＋ｑ４≦１４である。）

【請求項７】

さらに（ｄ）成分：下記式（８）及び下記式（９）で表されるポリシロキサンから選ばれる１種以上を添加する工程を有する請求項５又は６に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

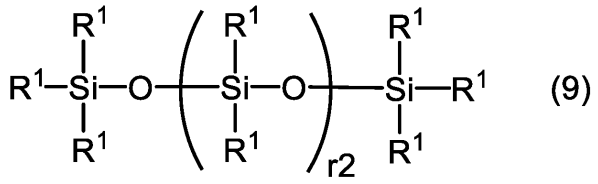
【化１６】



(8)

（式（８）中、R^1は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。ｒ１は３～１０の数である。）

【化１７】



(9)

（式（９）中、Ｒ^{1}は上記と同じである。ｒ２は０～５，０００の数である。）

【請求項８】

（ｃ）成分：酸触媒が、硫酸、メタンスルホン酸、及びトリフルオロメタンスルホン酸から選ばれる１種以上である、請求項５又は６に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項９】

さらに（ａ）成分と（ｂ）成分のシロキサン間の交換反応工程を（ｅ）成分：有機溶媒存在下で行うことを特徴とする請求項５又は６に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、パーフルオロポリエーテルブロックを有し、分子鎖の両末端にオルガノポリシロキサンブロックを備え、さらにオルガノポリシロキサンの側鎖部分に（メタ）アクリロイル基を有する、相溶性や硬化物の物性を容易に調整可能な反応性オルガノポリシロキサン、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

一般に、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、その表面自由エネルギーが非常に低いため、耐薬品性、潤滑性、離型性、撥水撥油性などを有する。その性質を利用して、工業的には、磁気記録媒体の滑剤、精密機器の防油剤、離型剤、紙・繊維・ガラス・樹脂などの撥水撥油防汚剤、化粧料、保護膜などとして、幅広く利用されている。

【０００３】

しかし、パーフルオロポリエーテル基含有化合物の表面自由エネルギーが低いために、他の物質との相溶性、親和性が非常に低く、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を各種工業材料等に添加して上記性質を付与しようとすると、分散安定性や反応性などに問題が生じ、パーフルオロポリエーテル基含有化合物の各種工業材料等への配合は困難であった。

これを鑑みて、パーフルオロポリエーテル基含有ジオールと２－イソシアネートエチルメタクリレートとの反応物からなるウレタンアクリレートが提案されている（特許文献１）。

【０００４】

一方、ポリシロキサン化合物も、その表面自由エネルギーが低いため、撥水性・潤滑性・離型性などの性質を有する。しかし、ポリシロキサン化合物は、パーフルオロポリエーテル化合物に比べて他の物質に対する親和性が良く、各種変性をすることでさらに分散安定性を向上させることも可能である。そのため、ポリシロキサン化合物は各種工業材料等に添加してシリコーンの性質を容易に付与することができ、幅広い分野で性能向上用の添加剤として利用されている。パーフルオロポリエーテル基とポリシロキサン鎖を有する化合物として、パーフルオロポリエーテル変性のポリシロキサン化合物がある（特許文献２）。

しかし、ポリシロキサン化合物において、パーフルオロポリエーテル基の性質を高めようとしてフッ素変性率を上げると、他の工業材料に対する親和性が著しく低下し、分散安定性や反応性などに問題を生じることがある。

これを鑑みて、パーフルオロポリエーテルとポリシロキサン双方の特性を有し、非フッ素系有機化合物との親和性に優れている、パーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体が開発されている（特許文献３、４）。また、ラジカル硬化性組成物に配合することで撥水撥油性等を付与可能な、シロキサンブロックに（メタ）アクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体も開発されている（特許文献５）。

しかし、導入可能なシロキサン単位数や重合性基数が限定的であり、硬化性組成物に対する相溶性や、得られる硬化物の力学物性の制御が難しい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】特開平１１－３４９６５１号公報

【文献】特開２００６－３２１７６４号公報

【文献】特開２００８－８８４１２号公報

【文献】特開２０１１－２１１５８号公報

【文献】特開２０１１－２４１１９０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

特許文献３及び特許文献４に開示されたパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体は非フッ素系有機化合物との親和性は良いが、ラジカル重合性基を有していないため、ラジカル重合性化合物と反応できず、ラジカル硬化性組成物に配合しても、持続的な撥水撥油性等を付与することができない。

一方、特許文献１に開示されたパーフルオロポリエーテル基含有ジオールと２－イソシアネートエチルメタクリレートとの反応物からなるウレタンアクリレートは、ポリシロキサンを有しておらず、パーフルオロポリエーテル基の撥水撥油特性から、非フッ素系有機化合物との親和性が低く、配合可能な成分及び用途が限定的である。

特許文献５に開示されたラジカル重合性基を有するパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体は、非フッ素系有機化合物との親和性が良いが、導入可能なオルガノシロキシ単位数や（メタ）アクリロイル基数が限定的であり、硬化性組成物に対する相溶性の制御や、得られる硬化物の力学物性の制御が難しい。

したがって、本発明は、パーフルオロポリエーテル基を有し、非フッ素系有機化合物との親和性に優れ、ラジカル重合性基と反応可能な（メタ）アクリロイル基を有し、オルガノシロキシ単位数や（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位数の制御が容易なパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、下記パーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン、及びその製造方法が、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は下記のものである。

【０００８】

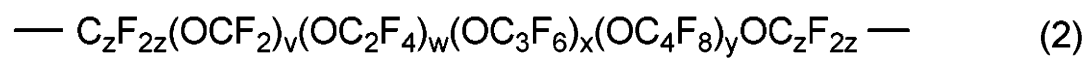
［１］

下記式（１）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。

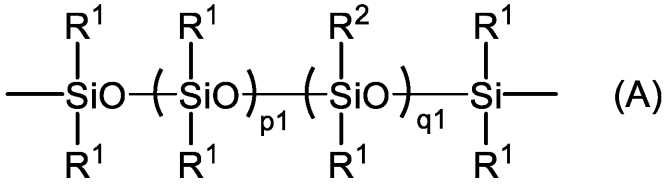
【化１】

$$W2—Q—Rf—Q—\left(W1—Q—Rf—Q\right)_g—W2 \qquad (1)$$

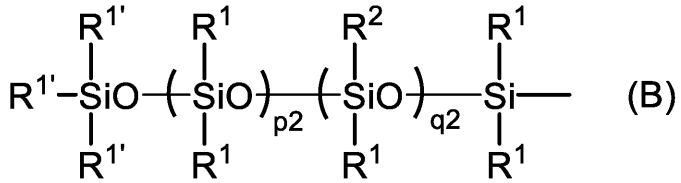
［式（１）中、
Ｒｆは下記式（２）
【化２】



（式（２）中、ｚは１～４の数であり、ｖ、ｗ、ｘ及びｙはそれぞれ独立に０～２００の数であり、ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＝３～２００である。また、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、
Ｗ１は下記式（Ａ）
【化３】



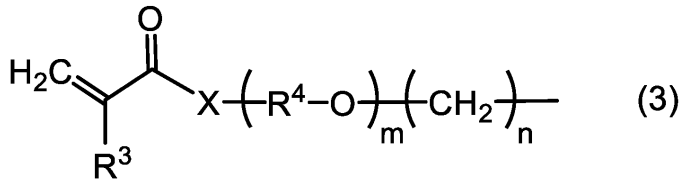
（式（Ａ）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ^{2}は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。ｐ１及びｑ１はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される２価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｗ２はそれぞれ独立に下記式（Ｂ）
【化４】



（式（Ｂ）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ^{2}は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。Ｒ^{1}’は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。ｐ２及びｑ２はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される１価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
但し、上記式（Ａ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ１と上記式（Ｂ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ２は同時に０とならず、
Ｑは炭素数２～１２の２価の有機基であり、また、上記式（１）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ１の末端のケイ素原子又はＷ２の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、
ｇは０以上の数である。］
［２］
数平均分子量が３，０００～５００，０００であり、１分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量が５０％以上である、［１］に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。
［３］
Ｒ^{2}で表される（メタ）アクリロイル基を有する１価の基が、下記式（３）で表される基

である、［１］又は［２］に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。

【化５】



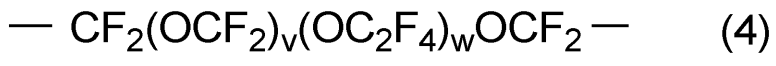
(3)

（式（３）中、R^3は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基である。R^4は炭素数２～４のアルキレン基である。ｍは０～６０の数であり、ｎは３～８の数である。）

［４］

Ｒｆで表されるパーフルオロポリエーテルブロックが、下記式（４）で表される基である、［１］～［３］のいずれか１項に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサン。

【化６】



(4)

（式（４）中、ｖ及びｗはそれぞれ０～２００の数で、但しｖ＋ｗ＝３～２００である。また、（OC_2F_4）の繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）

［５］

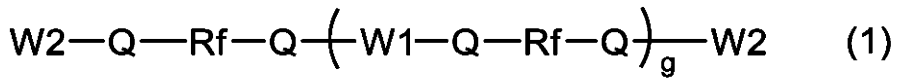
（ａ）成分：下記式（５）で表されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体と、

（ｂ）成分：（メタ）アクリロイル基を有するポリシロキサンを混合し、

（ｃ）成分：酸触媒の存在下で

（ａ）成分と（ｂ）成分のシロキサン間の交換反応工程を有する、下記式（１）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

【化７】

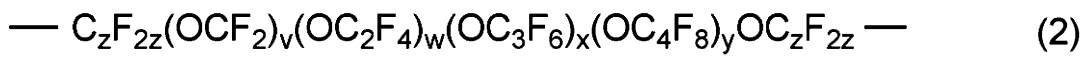


(1)

［式（１）中、

Ｒｆは下記式（２）

【化８】



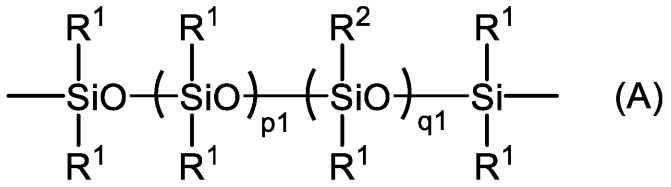
(2)

（式（２）中、ｚは１～４の数であり、ｖ、ｗ、ｘ及びｙはそれぞれ独立に０～２００の数であり、ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＝３～２００である。また、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）

で表されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、

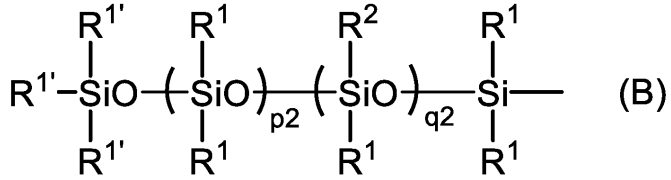
Ｗ１は独立して下記式（Ａ）

【化９】



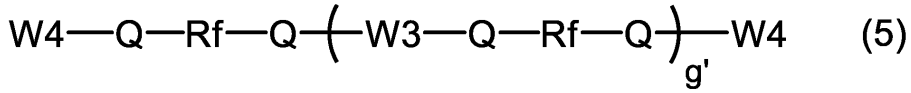
（式（Ａ）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ^{2}は独立して（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。ｐ１及びｑ１はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される２価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｗ２はそれぞれ独立に下記式（Ｂ）

【化１０】



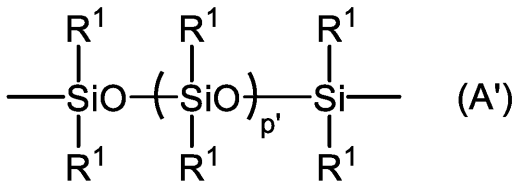
（式（Ｂ）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ^{2}は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。Ｒ^{1}’は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。ｐ２及びｑ２はそれぞれ０～１，０００の数である。各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
で表される１価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
但し、上記式（Ａ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ１と上記式（Ｂ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ２は同時に０とならず、
Ｑは上記と同じであり、上記式（１）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ１の末端のケイ素原子又はＷ２の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、
ｇは０以上の数である。］

【化１１】



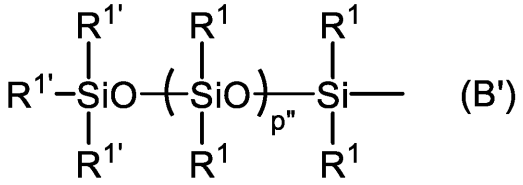
［式（５）中、Ｒｆは上記式（２）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、Ｗ３はそれぞれ独立に下記式（Ａ’）

【化１２】



（式（Ａ’）中、Ｒ^{1}は上記と同じである。ｐ’は０～１，０００の数である）
で表される２価オルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｗ４はそれぞれ独立に下記式（Ｂ’）

【化１３】



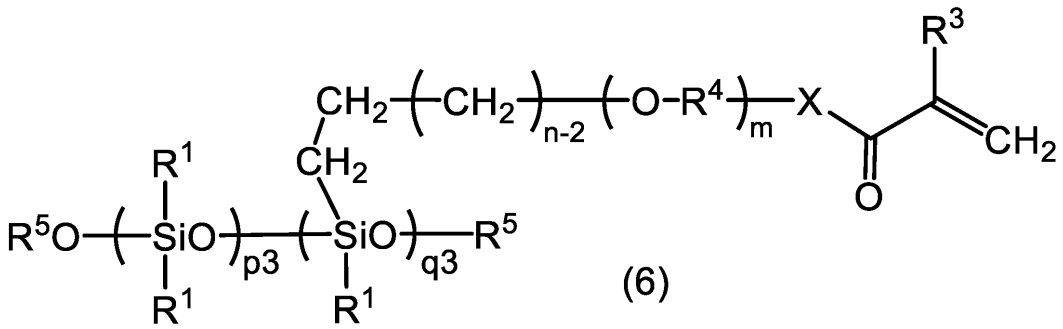
(B')

（式（Ｂ’）中、Ｒ1、Ｒ１’は上記と同じである。ｐ”は０～１，０００の数である）で表される１価のオルガノポリシロキサンブロックであり、
Ｑは上記と同じである。また、上記式（５）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ３の末端のケイ素原子又はＷ４の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、
ｇ’は０以上の数である。］

［６］

（ｂ）成分が、下記式（６）又は下記式（７）で表される（メタ）アクリロイル基を有するポリシロキサンの１種以上である、［５］に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

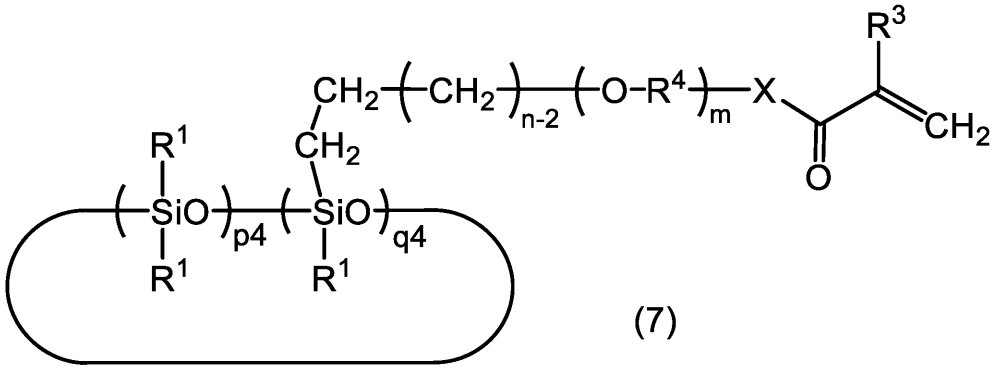
【化１４】



(6)

（式（６）中、Ｒ１は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。Ｒ５は独立して水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は－ＳｉＲ１３（Ｒ１は上記と同じである。）である。Ｒ３は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基である。Ｒ４は炭素数２～４のアルキレン基である。ｍは０～６０の数であり、ｎは３～８の数である。ｐ３は０～１，０００の数であり、ｑ３は１～１００の数である。）

【化１５】



(7)

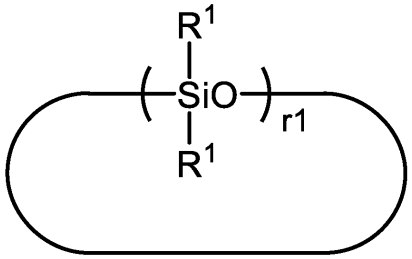
（式（７）中、Ｒ１、Ｒ３、Ｒ４、Ｘ、ｍ及びｎは上記と同じである。ｐ４は０～６の数であり、ｑ４は１～８の数である。但し、３≦ｐ４＋ｑ４≦１４である。）

［７］

さらに（ｄ）成分：下記式（８）及び下記式（９）で表されるポリシロキサンから選ばれる１種以上を添加する工程を有する［５］又は［６］に記載のパーフルオロポリエーテ

ルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

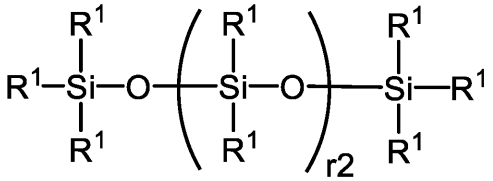
【化１６】



(8)

（式（８）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。ｒ１は３～１０の数である。）

【化１７】



(9)

（式（９）中、Ｒ^{1}は上記と同じである。ｒ２は０～５，０００の数である。）

［８］

（ｃ）成分：酸触媒が、硫酸、メタンスルホン酸、及びトリフルオロメタンスルホン酸から選ばれる１種以上である、［５］～［７］のいずれか１項に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

［９］

さらに（ａ）成分と（ｂ）成分のシロキサン間の交換反応工程を（ｅ）成分：有機溶媒存在下で行うことを特徴とする［５］～［８］のいずれか１項に記載のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の効果】

【０００９】

本発明のオルガノポリシロキサンは、パーフルオロポリエーテルブロックを有し、分子鎖の両末端にオルガノポリシロキサンブロックを有し、オルガノポリシロキサンブロック含有量が多いため、非フッ素系有機化合物と相溶しやすく、また、（メタ）アクリロイル基を有しているため、ラジカル重合性化合物との反応が可能で、得られる硬化物に不均一部や白濁部が生じにくい。

さらには、本発明のオルガノポリシロキサンは、オルガノシロキシ単位数や（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位数の制御が容易であるため、硬化性組成物に対する相溶性や、得られる硬化物の力学物性の制御も容易に可能である。

従って、本発明のオルガノポリシロキサンは、非フッ素系有機樹脂の表面改質剤などの用途に有用である。

【発明を実施するための形態】

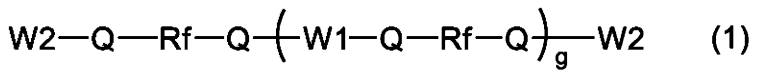
【００１０】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【００１１】

本発明のオルガノポリシロキサンは、下記式（１）で表され、パーフルオロポリエーテルブロック（Ｒｆ）と、オルガノポリシロキサンブロック（Ｗ２又はＷ１）が、交互に存在する。

【化１８】



【００１２】

Ｗ２及び／又はＷ１は（メタ）アクリロイル基を有しているため、式（１）で表される本発明のオルガノポリシロキサンはラジカル重合性化合物との反応が可能である。

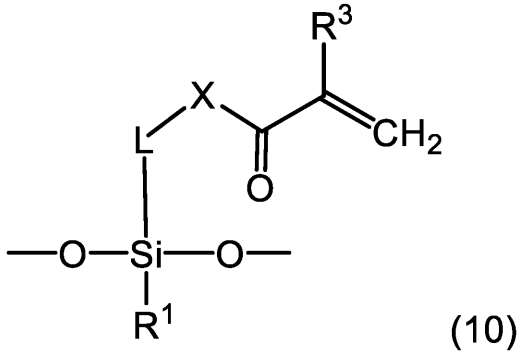
【００１３】

上記式（１）のオルガノポリシロキサンは、１分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量が５０％以上、９９％以下であることが好ましく、６０％以上、９０％以下であることがより好ましい。オルガノポリシロキサンブロック含有量が上記下限値以上であれば、非フッ素系有機化合物との相溶性に優れ、上記上限値以下であれば、パーフルオロポリエーテル基の性質が発現しやすい。該オルガノポリシロキサンブロック含有量は、式（１）のオルガノポリシロキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルで、上記式（１）中のＱのアルキレン由来のピークと、Ｗ２及びＷ１中のケイ素原子上の有機基由来のピークとの積分比から、分子量既知のパーフルオロポリエーテルブロックＲｆと、オルガノシロキシ単位とのモル比を求め、このモル比を分子量の比に換算して算出した値である。なお、通常、式（１）のオルガノポリシロキサンは構造に分布を有するため、上記オルガノポリシロキサンブロック含有量は１分子あたりの平均値である。

【００１４】

オルガノポリシロキサンブロックＷ１及びＷ２のうち１つ以上は、下記式（１０）で表される（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位を有する。

【化１９】



(10)

【００１５】

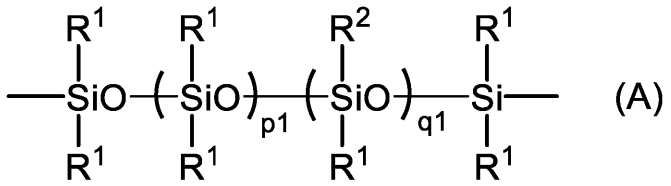
式（１０）中、Ｒ^{1}は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基であり、好ましくはメチル基又はフェニル基である。Ｌは炭素数１～１５０の２価の連結基であり、酸素原子及び窒素原子から選ばれる１つ以上を含んでもよく、好ましくは炭素数２～５の酸素原子を含んでいてもよい２価の連結基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基であり、好ましくは酸素原子である。Ｒ^{3}は水素原子又はメチル基である。

【００１６】

（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位は、上記式（１）中に少なくとも１つ存在し、３つ以上存在することが反応性の観点から好ましい。なお、オルガノポリシロキサンブロックＷ１及びＷ２における式（１０）のシロキサン単位は、互いに異なっていてよい。

上記式（１）中、オルガノポリシロキサンブロックＷ１は、下記一般式（Ａ）で表される２価の基である。

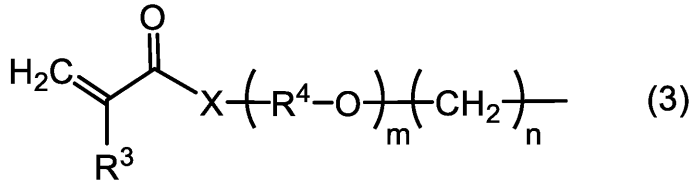
【化２０】



【００１７】

式（Ａ）中、Ｒ^{1}は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基であり、好ましくはメチル基又はフェニル基である。Ｒ^{2}は独立して（メタ）アクリロイル基を有する１価の基であり、好ましくは下記式（３）で表される基である。

【化２１】



【００１８】

上記式（３）中、Ｒ^{3}は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基であり、好ましくは酸素原子である。Ｒ^{4}は炭素数２～４のアルキレン基であり、好ましくは炭素数２又は３のアルキレン基である。ｍは０～６０の数であり、好ましくは０～１２の数である。ｎは３～８の数であり、好ましくは３～４の数である。

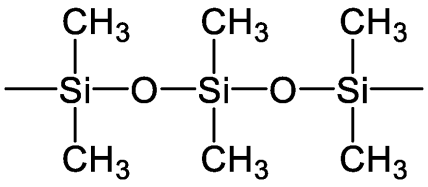
【００１９】

ｐ１及びｑ１はそれぞれ０～１，０００の数であり、好ましくは０～５００の数であり、より好ましくは０～２００の数である。なお、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。

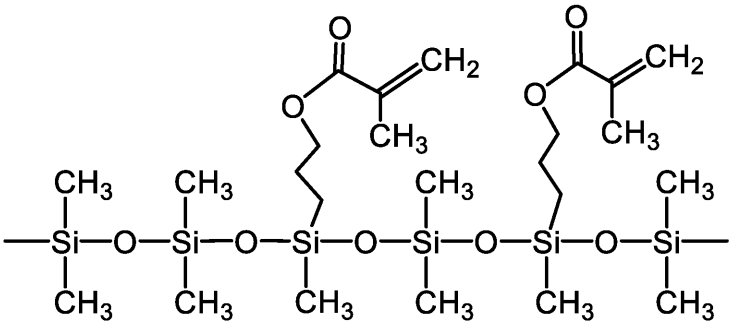
【００２０】

上記式（Ａ）で表される基の例として、下記式（１１）～（１４）で表される基等を挙げることができる。但し、式（Ａ）で表される基は下記式で表される基に限定されるものではない。

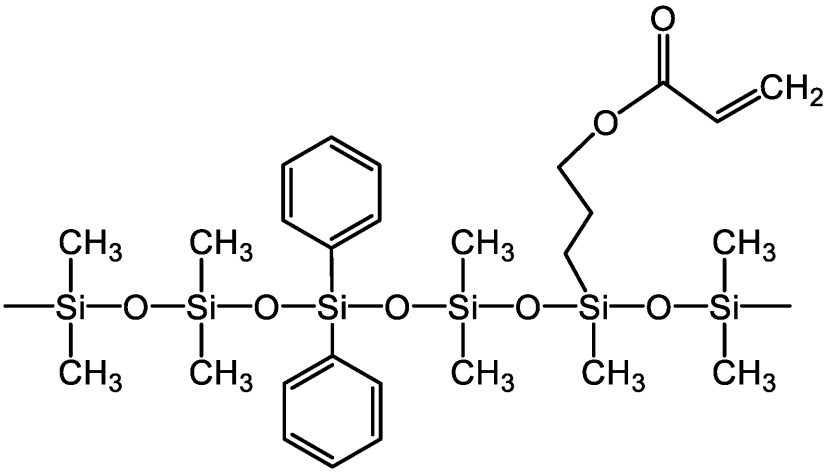
【化２２】



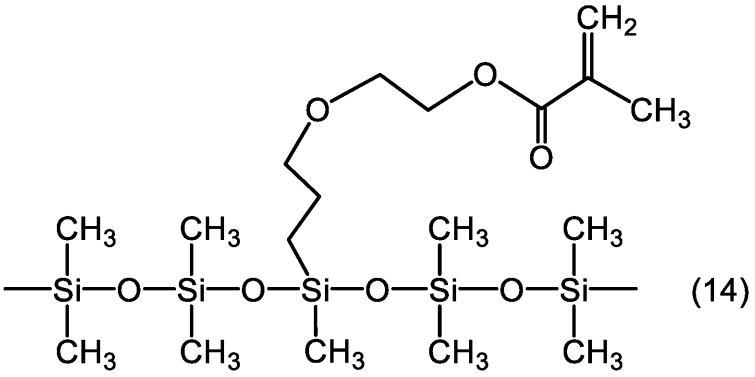
(11)



(12)



(13)

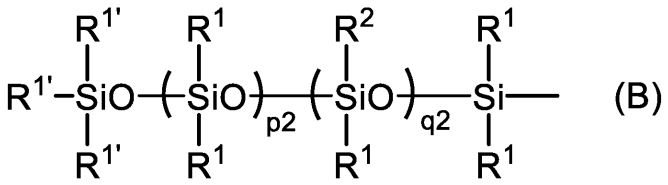


(14)

【００２１】

前記式（１）中、オルガノポリシロキサンブロックＷ２は、下記一般式（Ｂ）で表される１価の基である。

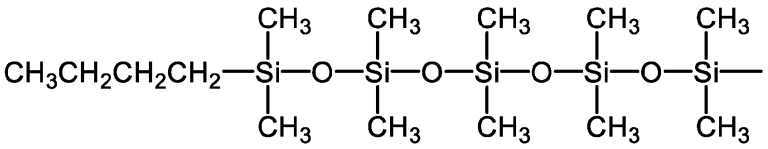
【化２３】



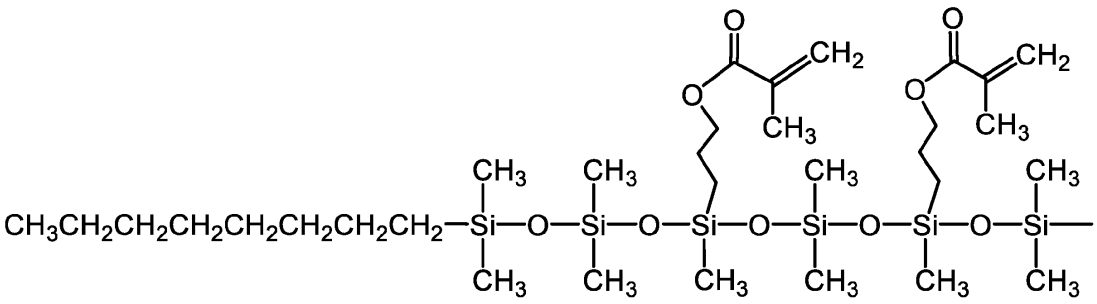
(B)

【００２２】
上記式（Ｂ）中、R^1は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。R^2は（メタ）アクリロイル基を有する１価の基である。$R^{1'}$は独立して炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基及び炭素数７～１８のアラルキル基から選ばれる基である。$R^{1'}$は、好ましくは、炭素数１～１８のアルキル基又は炭素数７～１８のアラルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、ベンジル基、２－フェニルエチル基、２－フェニルプロピル基などのアラルキル基である。ｐ２及びｑ２はそれぞれ０～１，０００の数であり、好ましくは０～５００の数であり、より好ましくは０～２００の数である。なお、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。但し、上記式（Ａ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ１と上記式（Ｂ）の（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位の数ｑ２は同時に０とならない。
【００２３】
式（Ｂ）で表される基の例として、下記式（１５）～（１８）で表される基等を挙げることができる。但し、式（Ｂ）で表される基は下記式で表される基に限定されるものではない。

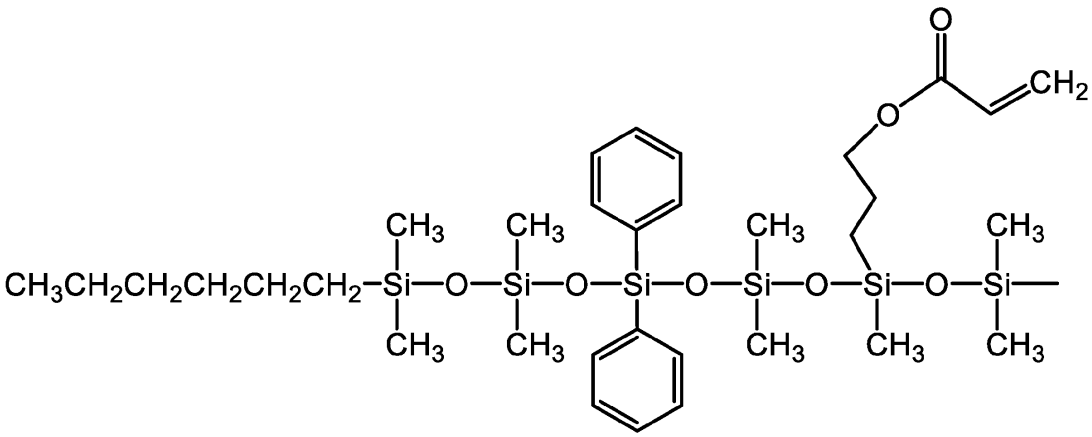
【化２４】



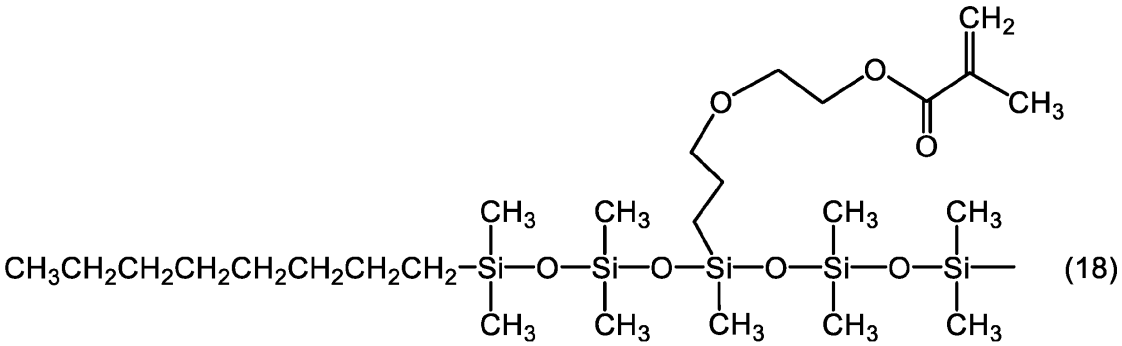
(15)



(16)



(17)

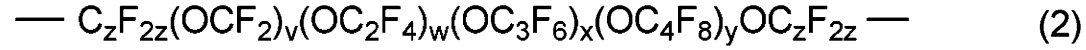


(18)

【００２４】

前記式（１）中のパーフルオロポリエーテルブロックＲｆは、下記一般式（２）で示されるものである。

【化２５】



(2)

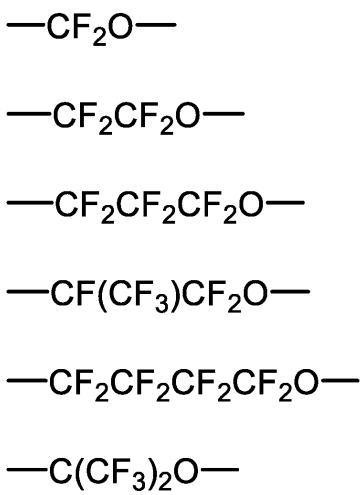
【００２５】

式（２）中、ｚは１～４の数であり、ｖ、ｗ、ｘ及びｙはそれぞれ独立に０～２００の数であり、好ましくはそれぞれ０～５０の数であり、但し、ｖ＋ｗ＋ｘ＋ｙ＝３～２００であり、好ましくは１０～５０であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。

【００２６】

上記式（２）で示されるパーフルオロポリエーテルブロックＲｆの各繰り返し単位は、例えば下記繰り返し単位等が挙げられる。

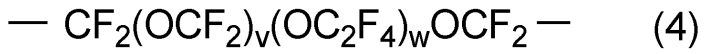
【化２６】



【００２７】

中でも、上記式（２）において、ｚ＝１であり、ｘ及びｙが０である下記式（４）のパーフルオロポリエーテルブロックが、非フッ素系有機化合物との相溶性に優れるため好ましい。

【化２７】



【００２８】

式（４）中、ｖ及びｗはそれぞれ０～２００の数であり、好ましくはそれぞれ０～５０の数であり、但し、ｖ＋ｗ＝３～２００であり、好ましくは１０～５０であり、（OC_2F_4）の繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。

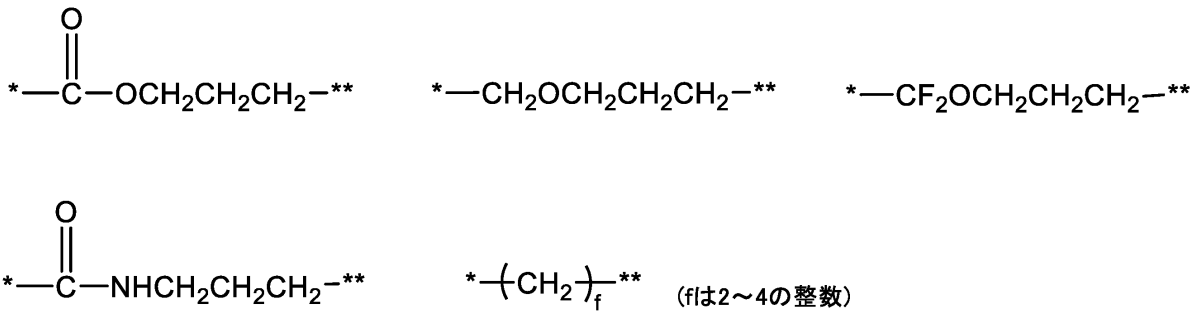
【００２９】

上記各式で表されるパーフルオロポリエーテルブロックは、通常、構造に分布を有したものであり、ｖ、ｗ、ｘ及びｙはそれぞれ１分子あたりの平均値である。

【００３０】

前記式（１）中、Ｑは炭素数２～１２、好ましくは炭素数３～６の２価の有機基である。また、上記式（１）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ１の末端のケイ素原子又はＷ２の末端のケイ素原子のいずれかと結合している。なお、Ｑは酸素原子や窒素原子を含んでいてもよい。具体的には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、及び２級アミノ基などが挙げられる。Ｑの具体例としては下記の基等が挙げられる。

【化２８】



（式中、＊はＲｆに結合する遊離基、＊＊はＷ１又はＷ２に結合する遊離基を示す）

【００３１】

上記Ｑの具体例の中でも、オルガノポリシロキサンブロックとパーフルオロポリエーテルブロックの連結が容易である点で、$^{*}-CH_2OCH_2CH_2CH_2-^{**}$が好ましい。

【００３２】

前記式（１）のオルガノポリシロキサンの数平均分子量は３，０００～５００，０００が好ましい。数平均分子量がこの範囲内の数であると、非フッ素系有機化合物への溶解性に優れ、取り扱いも容易な傾向にある。なお、本明細書において、数平均分子量は、下記条件でＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定により求めたポリスチレン換算値である（以下同様）。

【００３３】

［測定条件］

展開溶媒：トルエン

流量：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：示差屈折率検出器（ＲＩ）

カラム：ＴＳＫ　Ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＨ－Ｈ

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ５０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×１）

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ４０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×１）

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ３０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×１）

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ２０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×１）

（いずれも東ソー社製）

カラム温度：４０℃

試料注入量：５０μＬ（濃度０．３質量％のトルエン溶液）

【００３４】

前記式（１）中、ｇは０以上の数であるが、式（１）のオルガノポリシロキサンの数平均分子量が３，０００～５００，０００を満たす数であることが好ましい。具体的には、ｇは０～５０の数であることが好ましく、０～１０の数であることがより好ましい。

【００３５】

［オルガノポリシロキサンの製造方法］

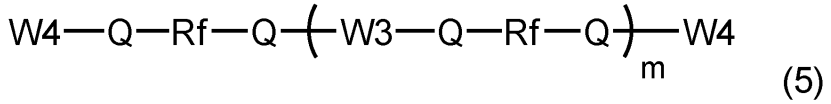
本発明は、上記パーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンの製造方法にも関する。本発明のオルガノポリシロキサンは、以下に述べる２種の方法で製造できる。

【００３６】

［製造方法１］

（ａ）成分：下記式（５）で表されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体と、（ｂ）成分：（メタ）アクリロイル基を有するポリシロキサンと、（ｃ）成分：酸触媒とを混合して、（ａ）成分と（ｂ）成分のシロキサン間の交換反応を行うことにより、上記式（１）で表されるオルガノポリシロキサンを得ることができる。

【化２９】



(5)

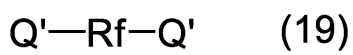
【００３７】

（ａ）成分：式（５）で表されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体は、特許第４，９００，８５４号に記載の方法などを用いて製造することができる。

詳細には、Ｗ４を誘導するための片方の末端にヒドロシリル基を１つ有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び、Ｗ３及び／又はＷ４を誘導するための、両末端にヒ

ドロシリル基を１つずつ有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンの１種以上と、下記式（１９）で表されるＲｆの両側に不飽和基を有する基Ｑ’を備えた化合物とを、白金触媒の存在下でヒドロシリル化反応させる。両末端にヒドロシリル基を１つずつ有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンのみと下記式（１９）で表される化合物とをヒドロシリル化反応させる場合は、さらに炭素数１～１８の非置換又は置換の末端不飽和炭化水素をヒドロシリル化反応させ、末端のヒドロシリル基を失活させる。末端のヒドロシリル基を失活させることで、シロキサン間の交換反応中のゲル化を防ぐことができる。

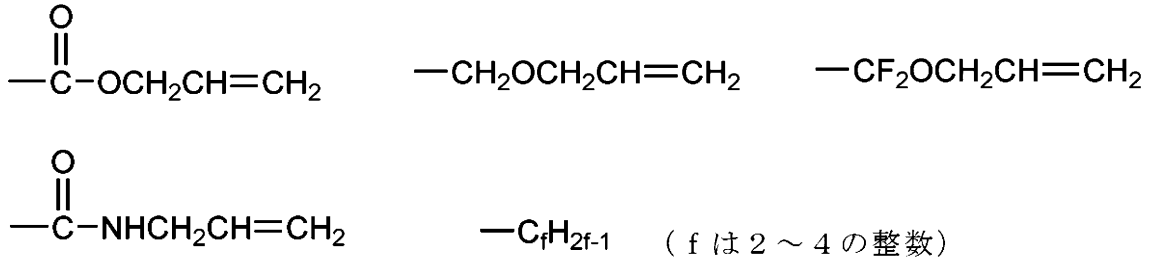
【化３０】



【００３８】

上記式（１９）において、Ｒｆは上記式（２）で示されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、Ｑ’は、例えば、下記で示す不飽和基を含む基である。

【化３１】

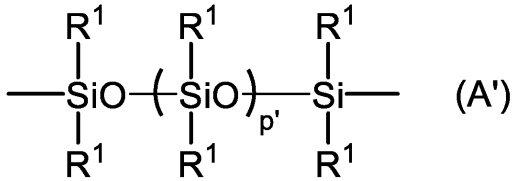


【００３９】

上記式（５）において、Ｒｆは上記式（２）で示されるパーフルオロポリエーテルブロックであり、ｍは０以上の数である。

上記式（５）中、オルガノポリシロキサンブロックＷ３は、それぞれ独立に下記一般式（Ａ’）で表される２価の基である。

【化３２】

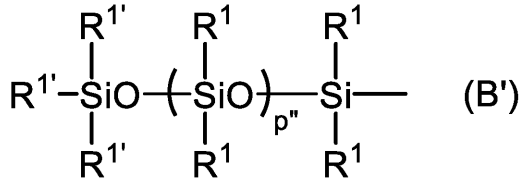


上記式（Ａ’）中、R^1は上記と同じである。ｐ’は０～１，０００の数であり、好ましくは０～５００の数であり、より好ましくは０～２００の数である。

【００４０】

上記式（５）中、オルガノポリシロキサンブロックＷ４は、下記一般式（Ｂ’）で表される１価の基である。

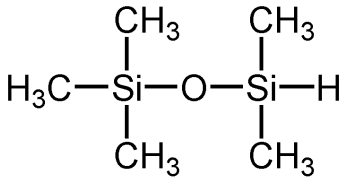
【化３３】

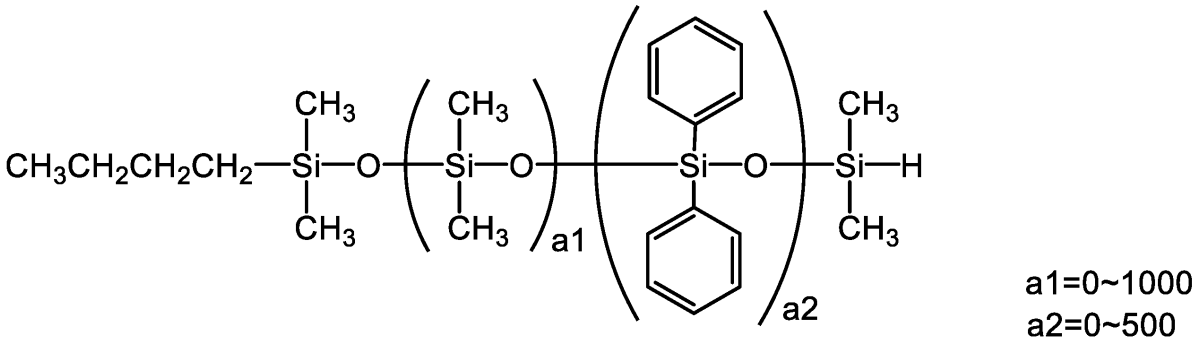


【００４１】

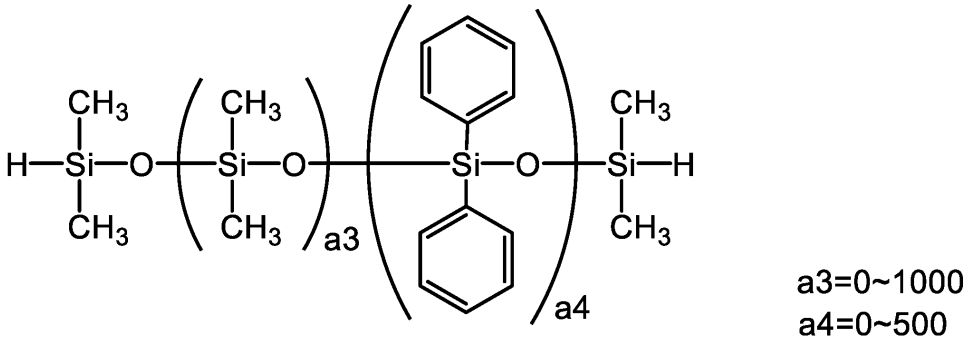
上記式（Ｂ’）中、$R^{1'}$、R^1’は上記と同じである。ｐ”は０～１，０００の数であり、好ましくは０～５００の数であり、より好ましくは０～２００の数である。

【００４２】
上記式（５）において、Ｗ４を誘導するための片方の末端にヒドロシリル基を１つ有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記のシロキサン等が挙げられるが、下記式に限定されるものではない。
【化３４】



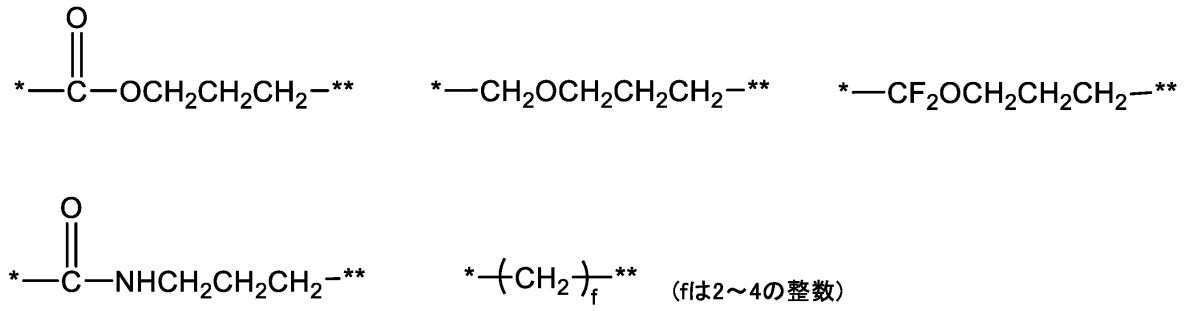


（式中、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
【００４３】
上記式（５）において、Ｗ３及び／又はＷ４を誘導するための、両末端にヒドロシリル基を１つずつ有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記のシロキサン等が挙げられるが、下記式に限定されるものではない。
【化３５】



（式中、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。）
【００４４】
上記式（５）において、Ｑは、炭素数２～１２、好ましくは炭素数３～６の２価の有機基である。また、上記式（５）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ３の末端のケイ素原子又はＷ４の末端のケイ素原子のいずれかと結合している。なお、Ｑは酸素原子や窒素原子を含んでいてもよい。Ｑとしては、具体的には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及び２級アミノ基などが挙げられる。Ｑの具体例としては下記の基等が挙げられる。

【化３６】



（式中、＊はＲｆに結合する遊離基、＊＊はＷ３又はＷ４に結合する遊離基を示す）

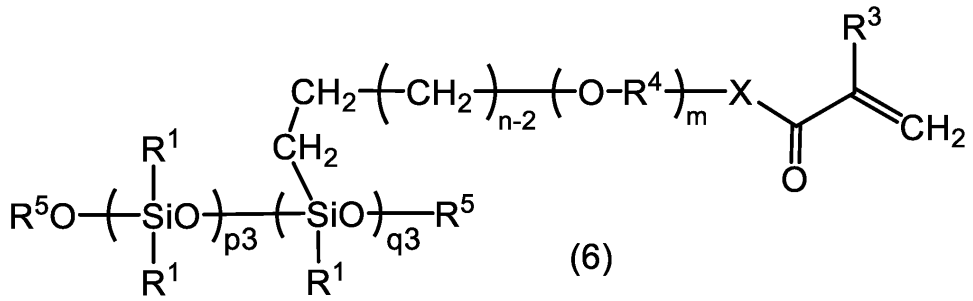
【００４５】

上記Ｑの具体例の中でも、オルガノポリシロキサンブロックとパーフルオロポリエーテルブロックの連結が容易である点で、$^{*}-CH_2OCH_2CH_2CH_2-^{**}$が好ましい。

【００４６】

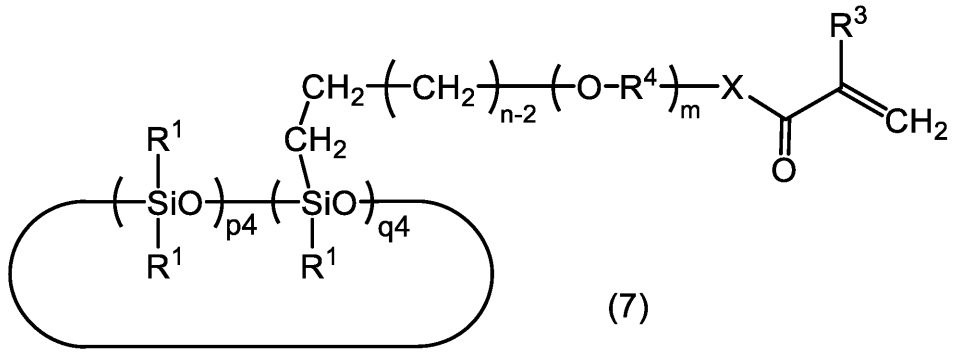
（ｂ）成分：（メタ）アクリロイル基を有するポリシロキサンは、下記式（６）又は下記式（７）で表されるポリシロキサンである。

【化３７】



（式（６）中、R^1及びR^4は前記式（Ａ）及び式（３）に記載のものと同じである。R^5は独立して水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又は－ＳｉＲ$^1{}_3$（R^1は上記と同じである。）であり、好ましくはメチル基又は－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$である。R^3は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基であり、好ましくは酸素原子である。ｍは０～６０の数であり、好ましくは０～１２である。ｎは３～８の数であり、好ましくは３～４である。ｐ３は０～１，０００の数であり、好ましくは０～５００である。ｑ３は１～１００の数であり、好ましくは１～１０の数である。）

【化３８】

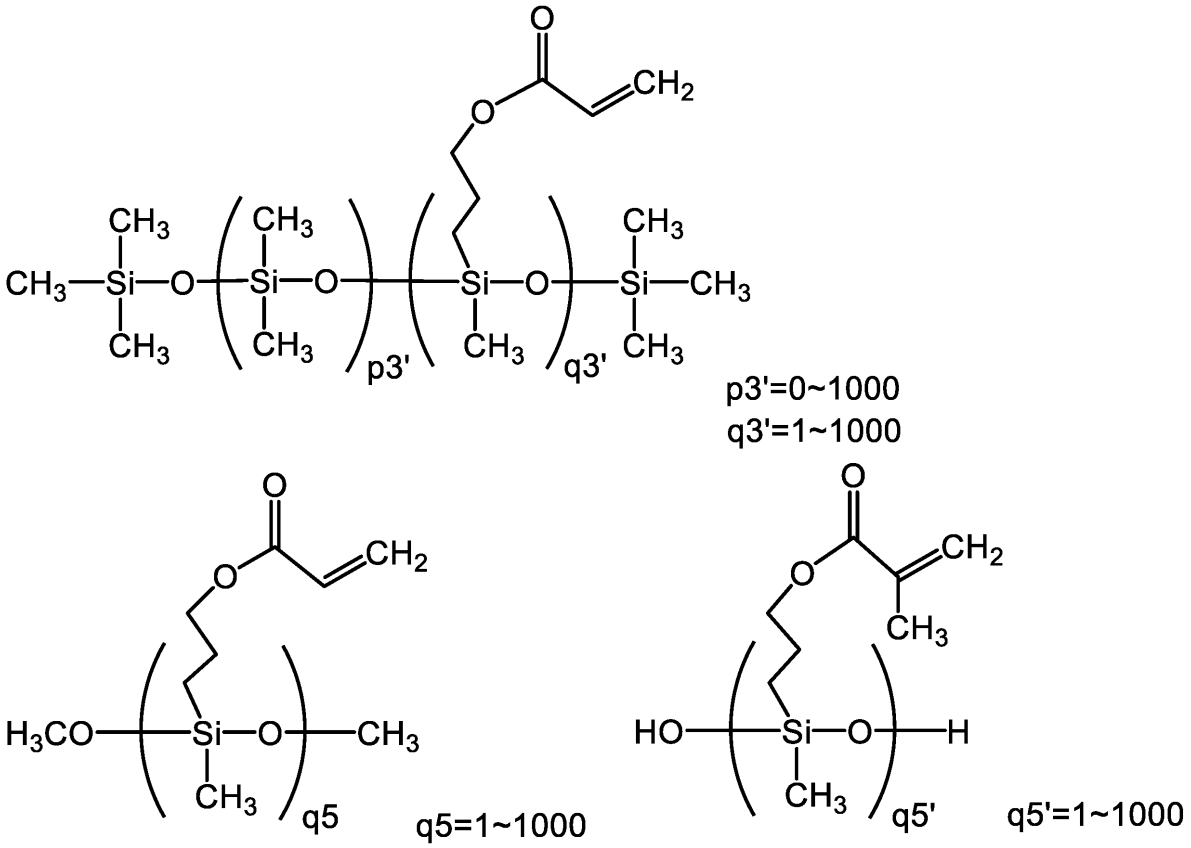


（式（７）中、R^1、R^3、R^4、Ｘ、ｍ及びｎは前記式（６）に記載のものと同じである。ｐ４は０～６の数であり、好ましくは０である。ｑ４は１～８の数であり、好ましくは１～５の数である。但し、３≦ｐ４＋ｑ４≦１４である。）

【００４７】

上記式（６）で表されるポリシロキサンの例として、下記式のポリシロキサン等を挙げることができるが、下記式に限定されるものではない。

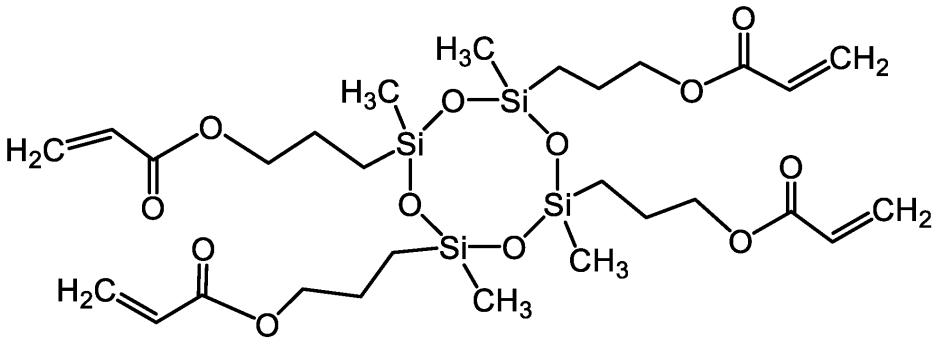
【化３９】



【００４８】

上記式（７）で表されるポリシロキサンの例として、下記式のポリシロキサン等を挙げることができるが、下記式に限定されるものではない。

【化４０】



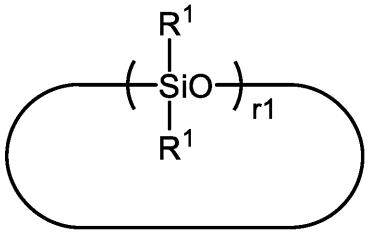
【００４９】

製造方法１で用いる（ｃ）成分：酸触媒は、上記（ａ）成分及び（ｂ）成分のシロキサン結合を加水分解できるものであれば、特に制限はないが、硫酸、メタンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸等が好ましい。

【００５０】

上記式（１）のオルガノポリシロキサンの製造方法（製造方法１）において、必要に応じて（ｄ）成分：下記式（８）及び下記式（９）で表されるポリシロキサンから選ばれる１種以上を加えて、シロキサン間の交換反応を行ってもよい。（ｄ）成分を加えて反応させることにより、上記式（１）中のオルガノシロキシ単位数の制御が可能であり、非フッ素系有機化合物との相溶性の制御が容易になる。

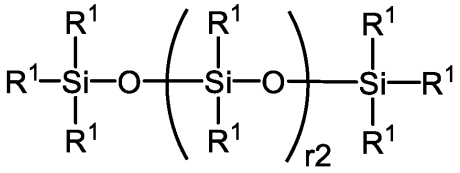
【化４１】



(8)

（式（８）中、Ｒ^{1}は上記と同じである。ｒ１は３～１０の数であり、好ましくは３～８の数である。）

【化４２】



(9)

（式（９）中、Ｒ^{1}は上記と同じである。ｒ２は０～５，０００の数であり、好ましくは２～１，０００の数である。）

【００５１】

（ｄ）成分の中でも、式（８）で示される環状ポリシロキサンが好ましく、特に、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びドデカメチルシクロヘキサシロキサンが好ましい。

【００５２】

上記シロキサン間の交換反応による上記式（１）のオルガノポリシロキサンの製造方法（製造方法１）において、任意で（ｅ）成分：有機溶媒を加えて、シロキサン間の交換反応を行ってもよい。本反応は無溶媒下でも可能であるが、有機溶媒を加えることにより、（ａ）成分：パーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体と、（ｂ）成分及び（ｄ）成分のポリシロキサンが相溶しやすくなり、シロキサン間の交換反応を効率よく進行させることができる。

【００５３】

上記（ｅ）成分：有機溶媒は、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトンなどのケトン類；１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノールなどのアルコール類；（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなどのフッ素化芳香族炭化水素等を挙げることができ、中でも、（ａ）成分：上記式（５）で表されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体と、（ｂ）成分及び（ｄ）成分のポリシロキサンとの相溶性が良い１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンが好ましい。

【００５４】

上記製造方法１において、反応温度は、上記（ａ）成分：パーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体のシロキサンと、（ｂ）成分及び（ｄ）成分のシロキサンの交換反応が進行する温度であれば特に制限はないが、０～６０℃であることが好ましい。反応温度が上記下限値以上であれば、反応が速やかに進行しやすく、上記上限値以下であれば、副反応が起こりにくい。

製造方法１において、反応時間は、上記（ａ）成分と、（ｂ）成分及び（ｄ）成分のシロキサンの交換反応が平衡状態に達する時間であれば特に制限はないが、４～２４時間であることが好ましい。

【００５５】

上記製造方法１で得られる上記式（１）のオルガノポリシロキサンは、通常、構造に分

布を有したものになり、式（１）において、ｇは１分子あたりの平均値である。

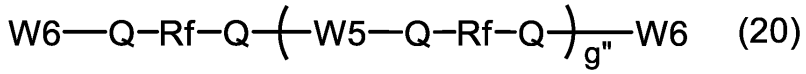
【００５６】

［製造方法２］

本発明のオルガノポリシロキサンは、以下に述べる方法でも製造できる。

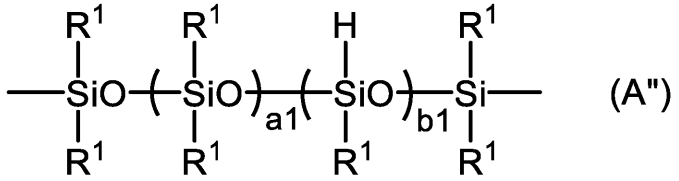
（ｆ）成分：下記式（２０）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、（ｇ）成分：（メタ）アクリロイル基と、（メタ）アクリロイル基以外の末端炭素－炭素二重結合とを有する化合物とを、（ｈ）成分：ヒドロシリル化反応触媒の存在下で（ｆ）成分と（ｇ）成分のヒドロシリル化反応を行うことにより、上記式（１）で表されるオルガノポリシロキサンを得ることができる。

【化４３】



上記式（２０）中、Ｒｆは上記と同じであり、オルガノポリシロキサンブロックＷ５は、それぞれ独立に下記一般式（Ａ”）表される２価の基である。

【化４４】



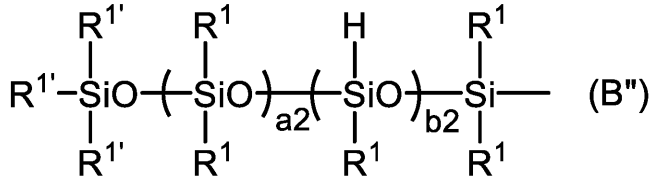
【００５７】

上記式（Ａ”）中、R^1は上記と同じである。また、ａ１及びｂ１はそれぞれ０～１，０００の数であり、好ましくは０～２００の数である。なお、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。

【００５８】

式（２０）中、オルガノポリシロキサンブロックＷ６は、それぞれ独立に下記一般式（Ｂ”）表される１価の基である。

【化４５】



【００５９】

上記式（Ｂ”）中、R^1、$R^{1'}$は上記と同じである。また、ａ２及びｂ２はそれぞれ０～１，０００の数であり、好ましくは０～２００の数である。なお、各繰り返し単位の配列順序は限定されず、ランダムであってもブロックであってもよい。

但し、上記式（Ａ”）のハイドロジェンシロキサン単位の数ｂ１と上記式（Ｂ”）のハイドロジェンシロキサン単位の数ｂ２は同時に０とならないものである。

【００６０】

上記式（２０）中、Ｑは炭素数２～１２の２価の有機基である。また、上記式（２０）中、ＱはＲｆの末端の炭素原子、Ｗ５の末端のケイ素原子又はＷ６の末端のケイ素原子のいずれかと結合しており、ｇ”は０以上の数である。

【００６１】

（ｆ）成分：式（２０）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、以下の方法などを用いて製造することができる。

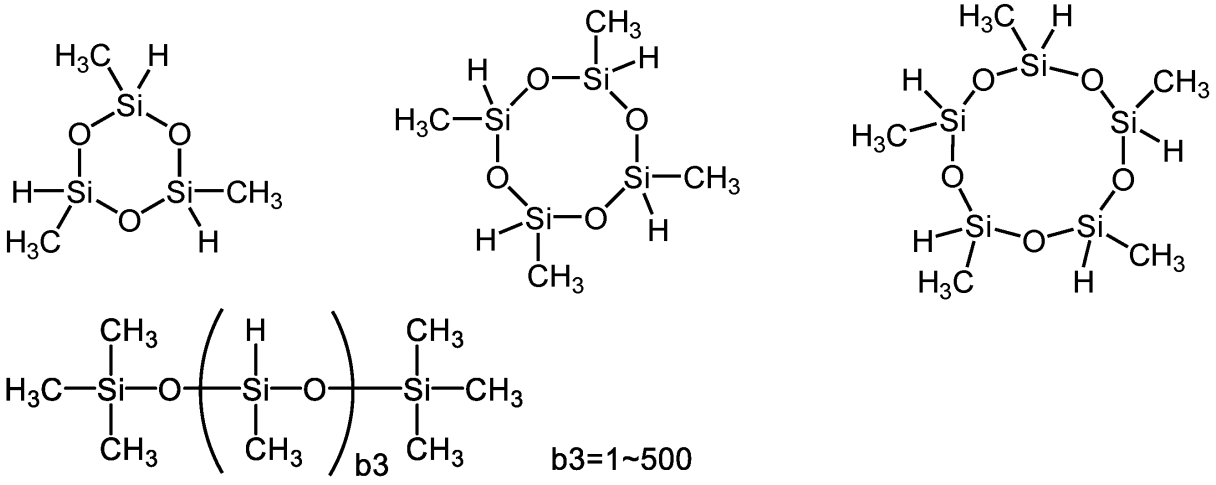
詳細には、上記（ａ）成分：式（５）で表されるパーフルオロポリエーテル－オルガノ

ポリシロキサンブロック共重合体と、（ｉ）成分：オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、上記（ｃ）成分：酸触媒と、必要に応じて上記（ｄ）成分：式（８）及び式（９）で表されるポリシロキサンから選ばれる１種以上とを混合して、（ａ）成分と（ｉ）成分及び（ｄ）成分とのシロキサン間の交換反応を行う。

【００６２】

上記（ｉ）成分：オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでもよいが、例えば下記のシロキサン等を挙げることができる。

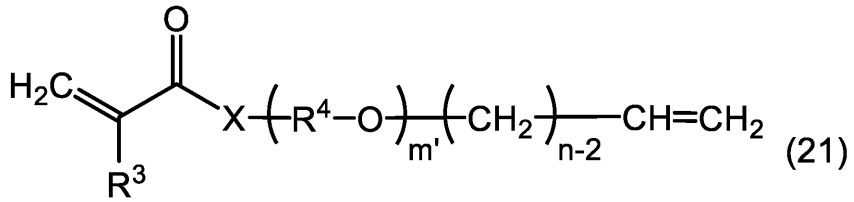
【化４６】



【００６３】

上記（ｇ）成分：（メタ）アクリロイル基と、（メタ）アクリロイル基以外の末端炭素－炭素二重結合とを有する化合物は、例えば下記式（２１）で表される化合物を挙げることができる。

【化４７】



【００６４】

式（２１）中、R^3は水素原子又はメチル基である。Ｘは酸素原子又は－ＮＨ－で示される基であり、好ましくは酸素原子である。R^4は炭素数２～４のアルキレン基であり、好ましくは炭素数２又は３のアルキレン基である。ｍ’は０～６０の数であり、好ましくは０～１２の数である。ｎは３～８の数であり、好ましくは３～４の数である。

【００６５】

上記（ｈ）成分：ヒドロシリル化反応触媒は、例えば、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム触媒であり、好ましくは白金触媒である。白金触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体、白金と各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体等が挙げられる。

上記（ｈ）成分：ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、いわゆる触媒量でよく、上記（ｆ）成分と（ｇ）成分の合計に対して、金属原子重量換算で０．１～２００ｐｐｍが好ましい。

【００６６】

上記（ｆ）成分と（ｇ）成分のヒドロシリル化反応による、上記式（１）のオルガノポ

リシロキサンの製造方法（製造方法２）において、任意で（ｊ）成分：有機溶媒を加えてヒドロシリル化反応を行ってもよい。本反応は無溶媒下でも可能であるが、有機溶媒を加えることにより、（ｆ）成分：パーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、（ｇ）成分：（メタ）アクリロイル基と、（メタ）アクリロイル基以外の末端不飽和結合とを有する化合物が相溶しやすくなり、ヒドロシリル化反応を効率よく進行させることができるため好ましい。

上記（ｊ）成分：有機溶媒は、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノールなどのアルコール類；（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなどのフッ素化芳香族炭化水素等を挙げることができ、（ｆ）成分：上記式（８）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、（ｇ）成分：（メタ）アクリロイル基と、（メタ）アクリロイル基以外の末端不飽和結合とを有する化合物との相溶性が良いトルエンが好ましい。

上記（ｊ）成分：有機溶媒の使用量は、上記（ｆ）成分と（ｇ）成分が相溶する量であれば特に制限はないが、（ｆ）成分と（ｇ）成分の合計に対して、１０～３００質量％であることが好ましい。

【００６７】

上記製造方法２において、（ｆ）成分：パーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、（ｇ）成分：（メタ）アクリロイル基と、（メタ）アクリロイル基以外の末端不飽和結合とを有する化合物の量比は、（ｆ）成分中のヒドロシリル基に対して（ｇ）成分が１．０～２．０当量であることが好ましく、１．０～１．５当量であることがより好ましい。

製造方法２において、反応温度は上記（ｆ）成分と（ｇ）成分が反応する温度であれば特に制限はないが、５０～１００℃であることが好ましい。反応温度が上記下限値以上であれば、反応が速やかに進行しやすく、上記上限値以下であれば、（メタ）アクリロイル基の重合が起こりにくい。

【実施例】

【００６８】

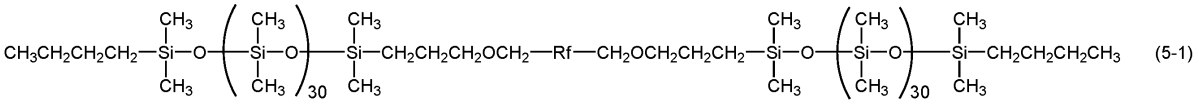
以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、数平均分子量は、上記した測定条件に基づくＧＰＣ測定により求めたポリスチレン換算値である。また、下記例において、繰り返し単位数ｇは、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルにおいて上記式（１）に基づくＳｉ（Ｒ$^{1'}$）$_3$－Ｏ－構造のＳｉに由来する積分値Ｍと、上記式（１）に基づく－Ｑ－Ｓｉ（Ｒ^{1}）$_2$－Ｏ－構造のＳｉに由来する積分値Ｍ’とから算出される値であり、ｇ＝（Ｍ’／Ｍ）－１である。

【００６９】

［実施例１］オルガノポリシロキサン（１－１）の合成

反応容器に、特許第４，９００，８５４号に準じて合成した下記式（５－１）で示されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体６．７ｇと、下記式（６－１）で示されるメタクリロイル基を有するポリシロキサン０．８６ｇと、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン７．５ｇを入れて、２５℃で５分撹拌し、トリフルオロメタンスルホン酸１５ｍｇを追加して、さらに６０℃で７時間撹拌した。次いで、トリフルオロメタンスルホン酸を中和する目的で、吸着剤であるキョーワード５００（協和化学工業社製）１００ｍｇを加えて、２５℃で３時間撹拌した。得られた混合物を濾過し、溶媒である１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンを減圧留去して、液状生成物５．５ｇを得た。

【化４８】

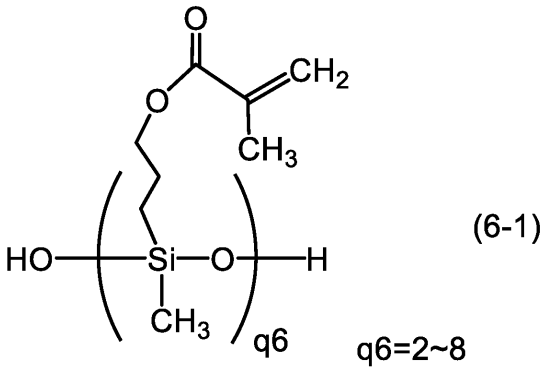


(5-1)

Rf: —$CF_2(OCF_2)_v(OC_2F_4)_wOCF_2$—

（式（５－１）中、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）

【化４９】



(6-1)

（式（６－１）は構造に分布を有したものであり、ｑ６は２～８の数である。）

【表１】

得られたオルガノポリシロキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト
（測定装置：Ｂｒｕｋｅｒ製　ＡＶＡＮＣＥ４００、溶媒$CDCl_3$）

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（H）
－０．３９～０．３０	－Si－CH_3	４０２
０．４３～０．６２	－Si－CH_2－CH_2－	１９
０．８８	－Si－CH_2－$(CH_2)_2$－CH_3	６
１．２３～１．４０	－Si－CH_2－$(CH_2)_2$－CH_3	８
１．５２～１．７２	－Rf－CH_2－O－CH_2－CH_2－	５
１．６４～１．８０	－(C＝O)－O－CH_2－CH_2－	１０
１．９４	－(C＝O)－C(CH_3)＝CH_2	１５
３．４２～３．６２	－Rf－CH_2－O－CH_2－CH_2－	５
３．６４～３．８４	－Rf－CH_2－O－CH_2－CH_2－	５
４．１０	－(C＝O)－O－CH_2－CH_2－	１０
５．５４	－(C＝O)－C(CH_3)＝CH_2	５
６．１０	－(C＝O)－C(CH_3)＝CH_2	５

【表２】

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;F11基準）		積分比（F）
－９３．０～８８．３	－O－CF_2－CF_2－O－	４４
－７９．９	－CH_2－CF_2－O－	２
－７７．９	－CH_2－CF_2－O－	２
－５７．０～－５１．１	－O－CF_2－O－	１６

【表３】

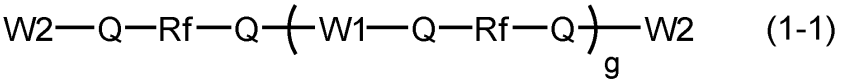
^{29}Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

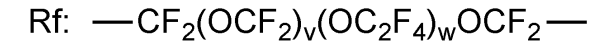
シフト（ppm;TMS基準）		積分比（Si）
－２３．９～－２０．９	－Ｏ－Si(CH$_3$)$_2$－Ｏ－ －Si(CH$_3$)(C$_3$H$_6$OCOC(CH$_3$)CH$_2$)－	６５
７．４	CH$_3$CH$_2$CH$_2$CH$_2$－Si(CH$_3$)$_2$－	２
７．５	－OCH$_2$CH$_2$CH$_2$－Si(CH$_3$)$_2$－	２．５

【００７０】

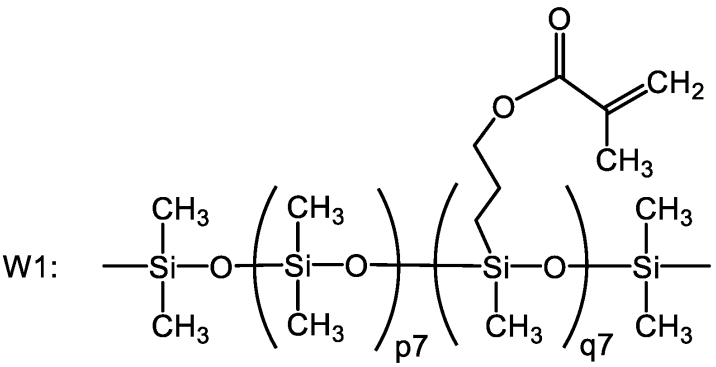
以上の結果から、得られたオルガノポリシロキサンは下記式（１－１）で表される構造を有し、分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量は６８％であることが分かった。また、ＧＰＣにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は４，９００であった。

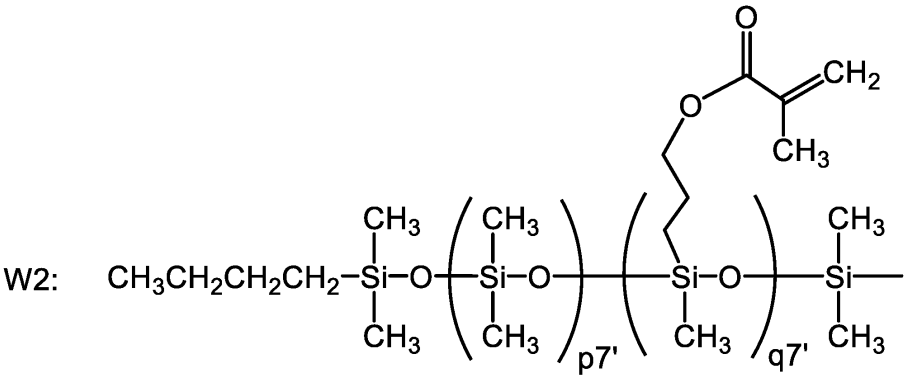
【化５０】





（式中、ｇは０．２５、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）





（上記式（１－１）において、メタクリロイル基を有するシロキサン単位は５個、ジメチルシロキシ単位は６０個であり、上記式Ｗ１、Ｗ２中のｐ７、ｑ７、ｐ７’、ｑ７’はこれらを満たす数である。）



（上記式（１－１）において、Ｑのメチレン基側にＲｆが結合されている（以下同様）。）

【００７１】

［実施例２］オルガノポリシロキサン（１－２）の合成

反応容器に、下記式（５－２）で示されるパーフルオロポリエーテル－オルガノポリシロキサンブロック共重合体１１．３ｇと、下記式（６－２）で示されるアクリロイル基を有するポリシロキサン１．７２ｇと、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン１１．３ｇを入れて、２５℃で５分撹拌し、トリフルオロメタンスルホン酸４０ｍｇを追加して、さらに５５℃で５時間撹拌した。次いで、トリフルオロメタンスルホン酸を中和する目的で、吸着剤であるキョーワード５００（協和化学工業社製）２６０ｍｇを加えて、２５℃で３時間撹拌した。得られた混合物を濾過し、溶媒である１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンを減圧留去して、液状生成物８．８ｇを得た。

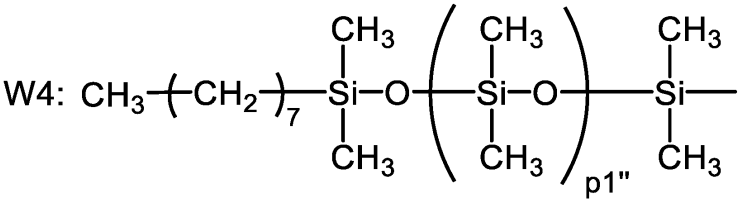
【化５１】



(5-2)

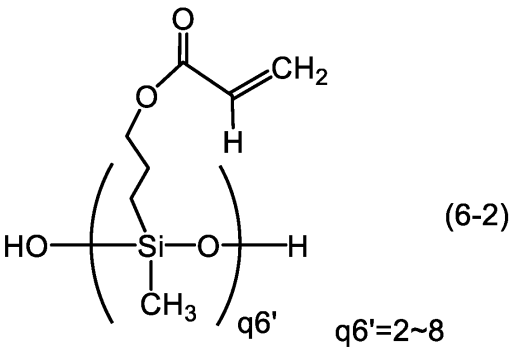


（式中、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）



（上記式（５－２）において、ジメチルシロキシ単位は１５０個であり、上記式Ｗ４中のｐ１”はこれらを満たす数である。）





(6-2)

（式（６－２）は構造に分布を有したものであり、ｑ６’は２～８の数である。）

【表４】

得られたオルガノポリシロキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト（測定装置：Ｂｒｕｋｅｒ製　ＡＶＡＮＣＥ４００、溶媒ＣＤＣｌ$_3$）

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（H）
－0．38～0．28	－Si－$\underline{CH_3}$	682
0．40～0．63	－Si－$\underline{CH_2}$－CH_2－	26
0．88	－Si－CH_2－$(CH_2)_6$－$\underline{CH_3}$	6
1．16～1．38	－Si－CH_2－$\underline{(CH_2)_6}$－CH_3	24
1．52～1．72	－Rf－CH_2－O－CH_2－$\underline{CH_2}$－	4
1．64～1．80	－(C＝O)－O－CH_2－$\underline{CH_2}$－	16
3．45～3．63	－Rf－CH_2－O－$\underline{CH_2}$－CH_2－	4
3．67～3．84	－Rf－$\underline{CH_2}$－O－CH_2－CH_2－	4
4．11	－(C＝O)－O－$\underline{CH_2}$－CH_2－	16
5．81	－(C＝O)－CH＝$\underline{CH_2}$	8
6．12	－(C＝O)－CH＝$\underline{CH_2}$	8
6．39	－(C＝O)－$\underline{CH}$＝CH_2	8

【表５】

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;F11基準）		積分比（F）
－93．0～88．3	－O－$\underline{CF_2}$－$\underline{CF_2}$－O－	44
－79．9	－CH_2－$\underline{CF_2}$－O－	2
－77．9	－CH_2－$\underline{CF_2}$－O－	2
－57．0～－51．1	－O－$\underline{CF_2}$－O－	16

【表６】

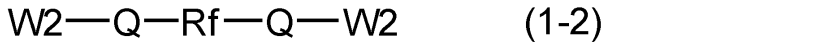
^{29}Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（Si）
－23．7～－20．0	－O－$\underline{Si}(CH_3)_2$－O－ －$\underline{Si}(CH_3)(C_3H_6OCOCHCH_2)$－	114
7．4	$CH_3(CH_2)_6CH_2$－$\underline{Si}(CH_3)_2$－	2
7．5	－$OCH_2CH_2CH_2$－$\underline{Si}(CH_3)_2$－	2

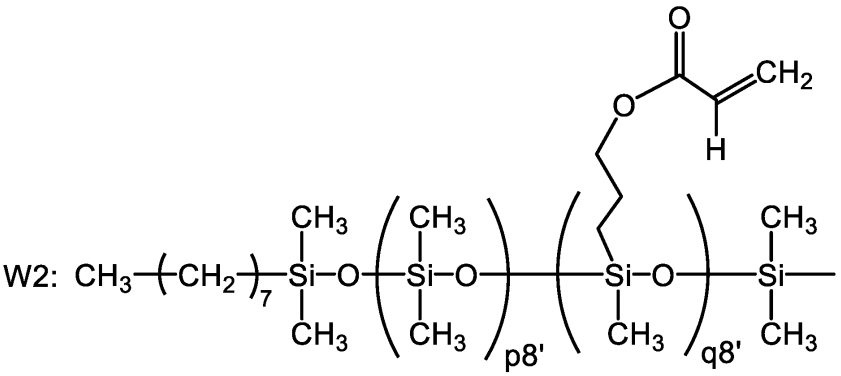
【００７２】

以上の結果から、得られたオルガノポリシロキサンは下記式（１－２）で表される構造を有し、分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量は８４％であることが分かった。また、ＧＰＣにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は７，３８０であった。

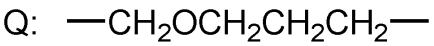
【化５２】



（式（１－２）中、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）



（上記式（１－２）において、アクリロイル基を有するシロキサン単位は８個、ジメチルシロキシ単位は１０６個であり、上記式Ｗ２中のｐ８’、ｑ８’はこれらを満たす数である。）



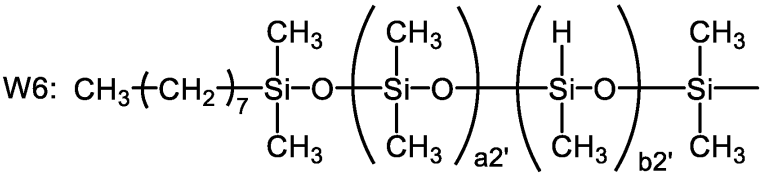
【００７３】

［実施例３］オルガノポリシロキサン（１－３）の合成

反応容器に、メタクリル酸２－アリルオキシエチル０．７６ｇと、トルエン０．７６ｇを入れて、８０℃で５分攪拌し、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液０．０１ｇを加えた。次いで、下記式（２０－１）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン３．８ｇと、トルエン３．８ｇの混合溶液を、８０℃で１時間かけて滴下し、さらに８０℃で１．５時間攪拌した。次いで、溶媒であるトルエンを減圧留去して、液状生成物４．３ｇを得た。

【化５３】

（式中、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）



（上記式（２０－１）において、オルガノハイドロジェンシロキシ単位は７個、ジメチルシロキシ単位は４２個であり、上記式Ｗ６中のａ２’、ｂ２’はこれらを満たす数である。）



【表７】

得られたオルガノポリシロキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト（測定装置：Ｂｒｕｋｅｒ製　ＡＶＡＮＣＥ４００、溶媒ＣＤＣｌ$_{3}$）

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（H）
－0．28～0．28	－Si－$\underline{CH_3}$	297
0．40～0．59	－Si－$\underline{CH_2}$－CH_2－	22
0．88	－Si－CH_2－$(CH_2)_6$－$\underline{CH_3}$	6
1．19～1．37	－Si－CH_2－$\underline{(CH_2)_6}$－CH_3	24
1．49～1．63	－(C＝O)－O－$(CH_2)_2$－O－CH_2－$\underline{CH_2}$－	14
1．55～1．70	－Rf－CH_2－O－CH_2－$\underline{CH_2}$－	4
1．94	－(C＝O)－C($\underline{CH_3}$)＝CH_2	21
3．42	－(C＝O)－O－$(CH_2)_2$－O－$\underline{CH_2}$－CH_2－	14
3．47～3．58	－Rf－CH_2－O－$\underline{CH_2}$－CH_2－	4
3．53～3．62	－Rf－$\underline{CH_2}$－O－CH_2－CH_2－	4
3．65～3．71	－(C＝O)－O－CH_2－$\underline{CH_2}$－O－	14
4．23～4．33	－(C＝O)－O－$\underline{CH_2}$－CH_2－O－	14
5．56	－(C＝O)－C(CH_3)＝$\underline{CH_2}$	7
6．13	－(C＝O)－C(CH_3)＝$\underline{CH_2}$	7

【表８】

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;F11基準）		積分比（F）
－93．0～88．3	－O－$\underline{CF_2}$－$\underline{CF_2}$－O－	44
－79．9	－CH_2－$\underline{CF_2}$－O－	2
－77．9	－CH_2－$\underline{CF_2}$－O－	2
－57．0～－51．1	－O－$\underline{CF_2}$－O－	16

【表９】

^{29}Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（Si）
－23．7～－20．0	－O－$\underline{Si}$(CH_3)$_2$－O－ －$\underline{Si}$(CH_3)($C_3H_6OC_2H_4OCOC(CH_3)CH_2$)－	49
7．4	$CH_3(CH_2)_6CH_2$－$\underline{Si}$(CH_3)$_2$－	2
7．5	－$OCH_2CH_2CH_2$－$\underline{Si}$(CH_3)$_2$－	2

【００７４】

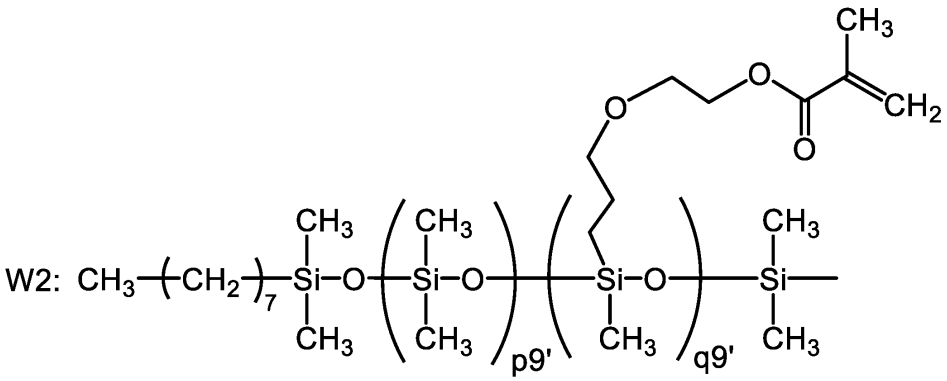
以上の結果から、得られたオルガノポリシロキサンは下記式（１－３）で表される構造を有し、分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量は７５％であることが分かった。また、ＧＰＣにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は６，３５０であった。

【化５４】

W2—Q—Rf—Q—W2　　(1-3)

Rf: —$CF_2(OCF_2)_v(OC_2F_4)_wOCF_2$—

（式中、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）



（上記式（１－３）において、メタクリロイル基を有するシロキサン単位は７個、ジメチルシロキシ単位は４２個であり、上記式Ｗ２中のｐ９’、ｑ９’はこれらを満たす数である。）

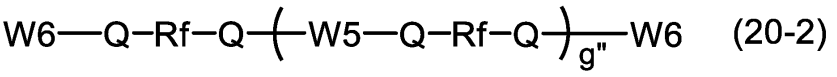
Q: —$CH_2OCH_2CH_2CH_2$—

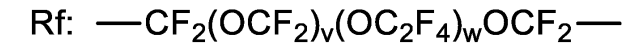
【００７５】

［実施例４］オルガノポリシロキサン（１－４）の合成

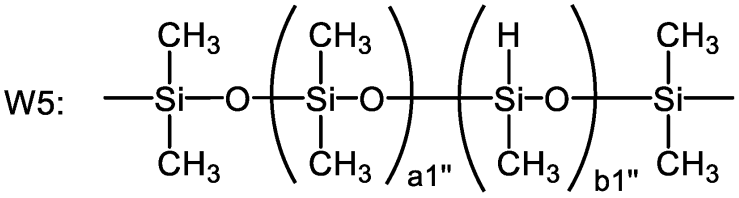
反応容器に、下記式（２０－２）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン４.１ｇと、メタクリル酸２－アリルオキシエチル０．２３ｇを入れて、８０℃で５分撹拌し、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液０．０１ｇを加えた。８０℃で２時間撹拌した後、減圧留去して、液状生成物４．２ｇを得た。

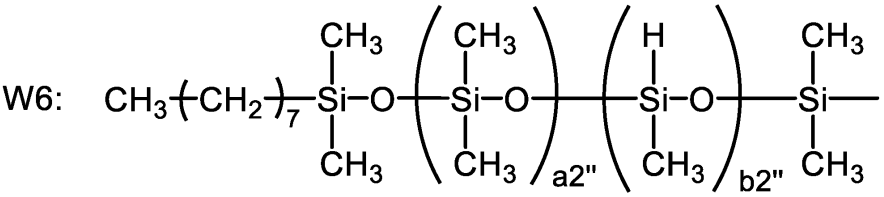
【化５５】





（式中、ｇ’’は０．２５、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）





（上記式（２０－２）において、オルガノハイドロジェンシロキシ単位は３個、ジメチルシロキシ単位は１３５個であり、上記式Ｗ５、Ｗ６中のａ１”、ｂ１”、ａ２”、ｂ２”はこれらを満たす数である。）

【表１０】

得られたオルガノポリシロキサンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト（測定装置：Ｂｒｕｋｅｒ製　ＡＶＡＮＣＥ４００、溶媒ＣＤＣｌ$_{3}$）

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（Ｈ）
－０．２８～０．２８	－Ｓｉ－<u>ＣＨ$_{3}$</u>	８４６
０．４０～０．５９	－Ｓｉ－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－ＣＨ$_{2}$－	１５
０．８８	－Ｓｉ－ＣＨ$_{2}$－（ＣＨ$_{2}$）$_{6}$－<u>ＣＨ$_{3}$</u>	６
１．１９～１．３７	－Ｓｉ－ＣＨ$_{2}$－<u>（ＣＨ$_{2}$）$_{6}$</u>－ＣＨ$_{3}$	２４
１．４９～１．６３	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＨ$_{2}$）$_{2}$－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－	６
１．５５～１．７０	－Ｒｆ－ＣＨ$_{2}$－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－	５
１．９４	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（<u>ＣＨ$_{3}$</u>）＝ＣＨ$_{2}$	９
３．４２	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＨ$_{2}$）$_{2}$－Ｏ－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－ＣＨ$_{2}$－	６
３．４７～３．５８	－Ｒｆ－ＣＨ$_{2}$－Ｏ－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－ＣＨ$_{2}$－	５
３．５３～３．６２	－Ｒｆ－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－ＣＨ$_{2}$－	５
３．６５～３．７１	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－Ｏ－	６
４．２３～４．３３	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－<u>ＣＨ$_{2}$</u>－ＣＨ$_{2}$－Ｏ－	６
５．５６	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）＝<u>ＣＨ$_{2}$</u>	３
６．１３	－（Ｃ＝Ｏ）－Ｃ（ＣＨ$_{3}$）＝<u>ＣＨ$_{2}$</u>	３

【表１１】

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;Ｆ11基準）		積分比（Ｆ）
－93．0～88．3	－Ｏ－$\underline{CF_2}$－$\underline{CF_2}$－Ｏ－	44
－79．9	－CH_2－$\underline{CF_2}$－Ｏ－	2
－77．9	－CH_2－$\underline{CF_2}$－Ｏ－	2
－57．0～－51．1	－Ｏ－$\underline{CF_2}$－Ｏ－	16

【表１２】

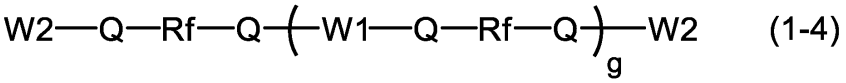
^{29}Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

シフト（ppm;TMS基準）		積分比（Si）
－23．7～－20．0	－Ｏ－$\underline{Si}(CH_3)_2$－Ｏ－ －$\underline{Si}(CH_3)(C_3H_6OC_2H_4OCOC(CH_3)CH_2)$－	138
7．4	$CH_3(CH_2)_6CH_2$－$\underline{Si}(CH_3)_2$－	2
7．5	－$OCH_2CH_2CH_2$－$\underline{Si}(CH_3)_2$－	2

【００７６】

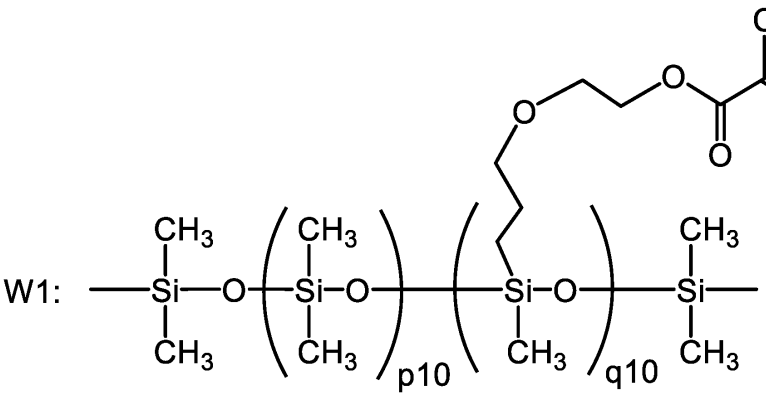
以上の結果から、得られたオルガノポリシロキサンは下記式（１－４）で表される構造を有し、分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量は８７％であることが分かった。また、ＧＰＣにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は１１，５００であった。

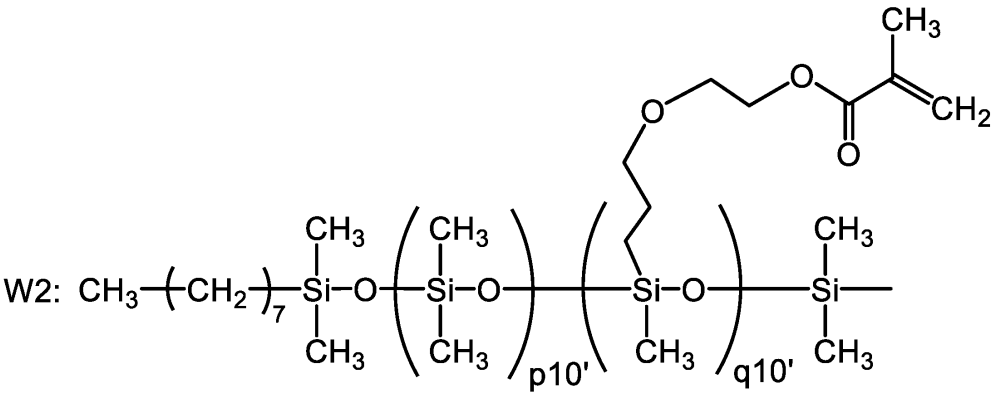
【化５６】



Rf: —$CF_2(OCF_2)_v(OC_2F_4)_wOCF_2$—

（式中、ｇは０．２５、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）





（上記式（１－４）において、メタクリロイル基を有するシロキサン単位は３個、ジメチルシロキシ単位は１３５個であり、上記式Ｗ１，Ｗ２中のｐ１０、ｑ１０、ｐ１０’、ｑ１０’はこれらを満たす数である。）

Q: —$CH_2OCH_2CH_2CH_2$—

【００７７】

［比較例１（分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量：０％）］

乾燥空気存在下で、反応容器に２－イソシアネートエチルメタクリレート１５．５ｇとジオクチル錫ラウレート０．００５ｇを入れて、２５℃で５分攪拌し、次いで、パーフルオロポリエーテルジオール（ソルベイスペシャルティポリマーズ社製、商品名、Ｆｏｍｂｌｉｎ　Ｄ２）１００ｇを５０℃で１時間かけて滴下した。滴下終了後５０℃で５時間攪拌した。反応物のＩＲスペクトルからは２，３００ｃｍ$^{-1}$に現れる－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ基由来のピークが消失しており、両末端にメタクリル基を有するパーフルオロポリエーテルが得られた。

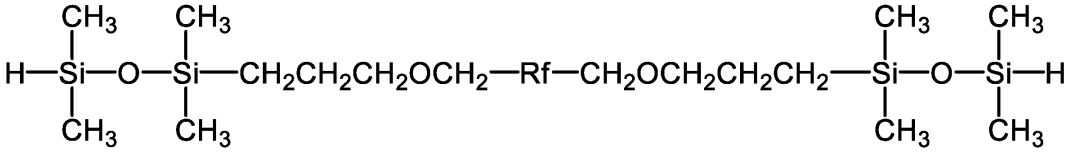
【００７８】

［比較例２（分子中のオルガノポリシロキサンブロック含有量：２４％）］

反応容器に、メタクリル酸２－アリルオキシエチル０．６８ｇと、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン０．６８ｇを入れて、８０℃で５分攪拌し、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液０．０１ｇを加えた。次いで、下記式（２２）で表されるパーフルオロポリエーテルブロックを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン４．０ｇ

と、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン４．０ｇの混合溶液を、８０℃で１時間かけて滴下し、さらに８０℃で１．５時間攪拌した。次いで、溶媒である１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンを減圧留去して、下記式（２３）で表されるオルガノポリシロキサン４．４ｇを得た。

【化５７】

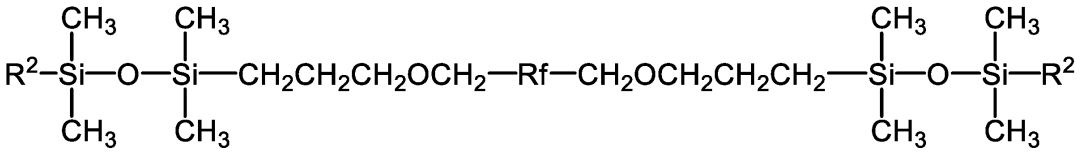


(22)

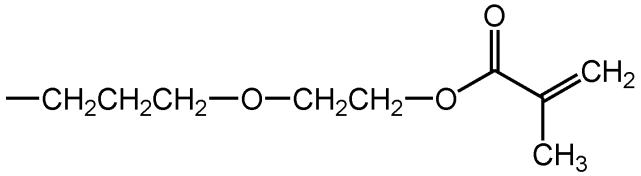
Rf: $-CF_2(OCF_2)_v(OC_2F_4)_wOCF_2-$

（式中、ｖ／ｗは０．７３、ｖ＋ｗは１９である。）

【化５８】



(23)

R^2: 

（式中、Ｒｆは上記と同様である。）

【００７９】

［非フッ素系有機化合物への溶解性の評価］

上記の実施例及び比較例の各オルガノポリシロキサン１ｇを、下記の非フッ素系有機化合物９ｇと混合し、その混合液を目視で観察して、下記の基準により溶解性を評価した。

評価基準

○：混合液が透明である。

×：混合液が二相に分離、又は白濁している。

【００８０】

【表１３】

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２
ヘキサン	○	○	○	○	×	×
トルエン	○	○	○	○	×	×
ＴＨＦ	○	○	○	○	×	×
ＩＰＡ	○	○	○	○	×	×
酢酸エチル	○	○	○	○	×	×
アセトン	○	○	○	○	×	×
メタクリル酸メチル	○	○	○	○	×	×
アクリル酸ブチル	○	○	○	○	×	×

【００８１】

表１３の結果から、本発明のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイ

ル基とを有するオルガノポリシロキサンは、従来のシロキサン含有量が少ない同オルガノポリシロキサンよりも、非フッ素系有機化合物への溶解性に優れることがわかった。

また、本発明のパーフルオロポリエーテルブロックと（メタ）アクリロイル基とを有するオルガノポリシロキサンは、オルガノシロキシ単位数や（メタ）アクリロイル基を有するシロキサン単位数の制御が容易であるため、相溶性や硬化物の力学物性の制御も可能であり、樹脂組成物などへの配合物として有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１１－０２１１５８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１９９５５８（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５０４４１９（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５３１９０５（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５０４８２０（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５１９４７７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１６－５０１９４８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１９－５０７９０８（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－０１６８９６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１３８１１２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－１９９９１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１４９２３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８０９２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８０９２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ７７／００－７７／６２
Ｃ０８Ｆ ２９９／０８
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）