

(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2013-155231

(P2013-155231A)

(43) 公開日 平成25年8月15日(2013.8.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/20 (2006.01)	C08G 77/20	4J002
C08G 77/06 (2006.01)	C08G 77/06	4J246
C08L 83/05 (2006.01)	C08L 83/05	
C08L 83/07 (2006.01)	C08L 83/07	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-15206 (P2012-15206)	(71) 出願人	593213010
(22) 出願日	平成24年1月27日 (2012.1.27)		株式会社トクシキ
			千葉県柏市新十余二10-1
		(74) 代理人	100094053
			弁理士 佐藤 隆久
		(74) 代理人	100135828
			弁理士 飯島 康弘
		(74) 代理人	100157989
			弁理士 葛谷 稔
		(72) 発明者	白石 洋
			千葉県柏市新十余二10-1 株式会社トクシキ内
		(72) 発明者	伊豆田 大樹
			千葉県柏市新十余二10-1 株式会社トクシキ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 梯子型ポリシルセスキオキサンおよびその製造方法、ならびに硬化樹脂形成用組成物

(57) 【要約】

【課題】ラダーシリコーンのゲル化防止と良好な架橋反応性とを両立できる高反応性の梯子型ポリシルセスキオキサン（ラダーシリコーン）、その製造方法および当該梯子型ポリシルセスキオキサンを含有する硬化樹脂形成用組成物を提供する。

【解決手段】ラダーシリコーンのラダー骨格末端に、炭素－炭素2重結合または特定のポリシロキシ基を有するケイ素含有基が導入された梯子型ポリシルセスキオキサンとすると共に、これを使用して硬化樹脂形成用組成物とする。また、特定のシロキサン化合物によるラダーシリコーンの末端シラノール封鎖反応により、当該梯子型ポリシルセスキオキサンを製造する。

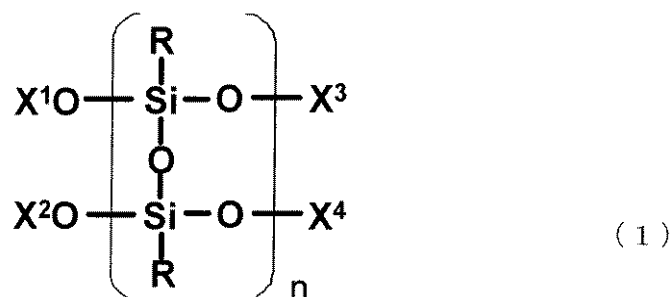
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式（１）で表わされる、重量平均分子量が 10,000 以下の梯子型ポリシルセスキオキサン。

【化 1】



10

〔式（１）中、Rは、炭素－炭素２重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基から選択され、全て同じ基であっても、これらの基から任意に選択されて任意の割合で混在してもよい。X¹およびX²は、一方が下記の式（２）および他方が下記の式（３）で表わされる基である。X³およびX⁴も、一方が下記の式（２）および他方が下記の式（３）で表わされる基である。〕

【化 2】

20



【化 3】



30

式（３）中、R¹～R³は、そのうちの少なくとも一つは炭素－炭素２重結合を有する有機基であり、他はメチル基またはトリメチルシロキシ基である。nは２以上の整数である。〕

【請求項 2】

前記式（３）中、R¹～R³は、そのうちの一つのみが炭素－炭素２重結合を有する有機基である、

請求項 1 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサン。

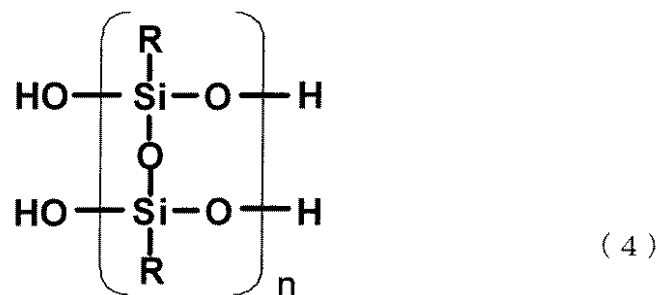
【請求項 3】

前記梯子型ポリシルセスキオキサンは、下記の式（４）で表わされる化合物と、下記の式（５）で表わされる化合物との反応生成物であり、式（４）および式（５）中の、R、R¹～R³およびnは、前記式（１）および式（３）と同じである、

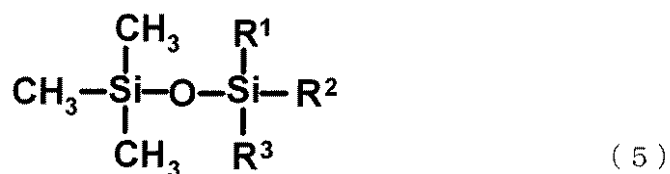
40

請求項 1 または 2 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサン。

【化 4】



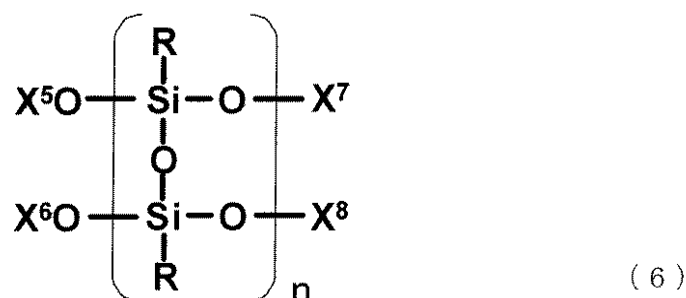
【化 5】



【請求項 4】

下記の式 (6) で表わされる、重量平均分子量が 10,000 以下の梯子型ポリシルセスキオキサン。

【化 6】



〔式 (6) 中、R は、炭素－炭素 2 重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基から選択され、全て同じ基であっても、これらの基から任意に選択されて任意の割合で混在してもよく、その少なくとも一つは炭素－炭素 2 重結合を有する有機基である。X⁵ および X⁶ は、その一方が下記の式 (2) および他方が下記の式 (7) で表わされる基である。X⁷ および X⁸ も、その一方が下記の式 (2) および他方が下記の式 (7) で表わされる基である。〕

【化 7】



【化 8】



式 (7) 中、R⁴～R⁶ は、そのうちの少なくとも一つは下記の式 (8)

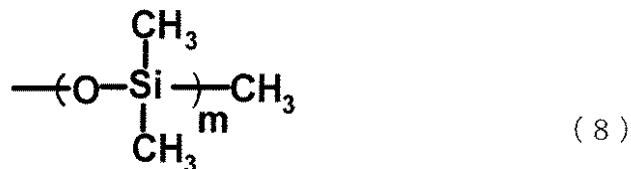
10

20

30

40

【化 9】



〔式（８）中、 m は１～３の整数〕で表わされる基であって、他はメチル基である。 n は２以上の整数である。〕

【請求項 5】

前記式（７）中、 $R^4 \sim R^6$ は、そのうちの 하나가式（８）で表される基であり、他の二つがメチル基である、 10

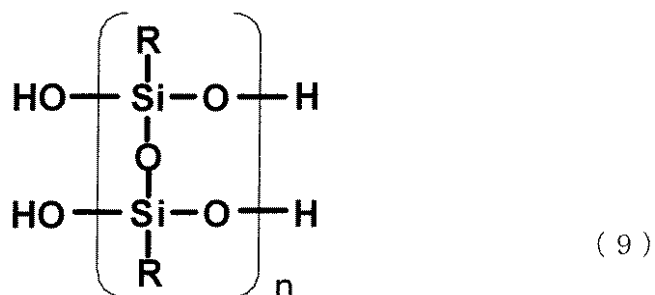
請求項 4 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサン。

【請求項 6】

前記梯子型ポリシルセスキオキサンは、下記の式（９）で表わされる化合物と、下記の式（１０）で表わされる化合物との反応生成物であり、式（９）および式（１０）中の、 R 、 $R^4 \sim R^6$ 、および n は、前記式（６）および式（７）と同じである、

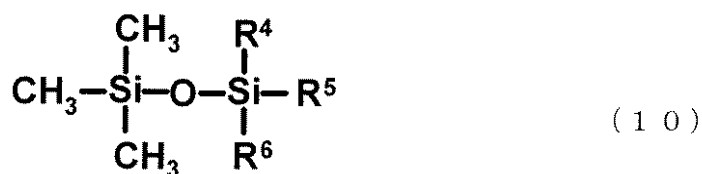
請求項 4 または 5 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサン。

【化 10】



20

【化 11】



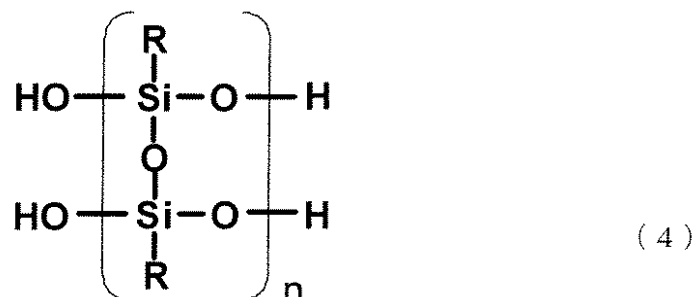
30

【請求項 7】

酸性物質を含む溶液中で、下記の式（４）で表わされる化合物と、下記の式（５）で表わされる化合物とを反応させる、

重量平均分子量が 10,000 以下の梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法。

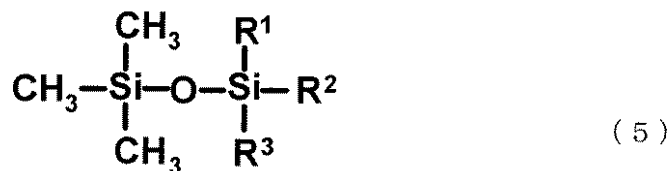
【化 12】



40

〔式（４）中、 R は、炭素－炭素２重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基から選択され、全て同じ基であっても、これらの基から任意に選択されて任意の割合で混在してもよい。 n は２以上の整数である。〕 50

【化 1 3】



〔式 (5) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、そのうちの少なくとも一つは炭素－炭素 2 重結合を有する有機基であり、他はメチル基またはトリメチルシロキシ基である。〕

【請求項 8】

前記式 (4) で表わされる化合物の製造、および前記式 (4) で表わされる化合物と前記式 (5) で表わされる化合物との反応が、同じ製造容器内で連続して実施される、

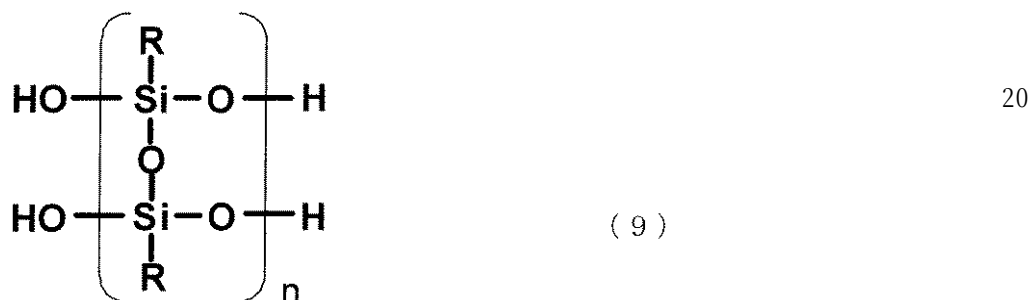
請求項 7 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項 9】

酸性物質を含む溶液中で、下記の式 (9) で表わされる化合物と、下記の式 (10) で表わされる化合物とを反応させる、

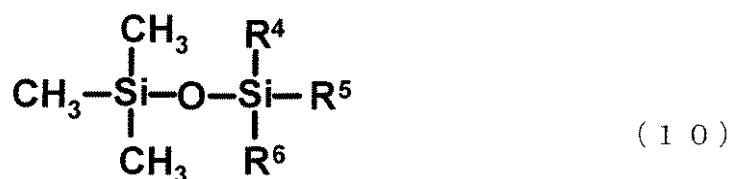
重量平均分子量が 10,000 以下の梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【化 1 4】



〔式 (9) 中、 R は、炭素－炭素 2 重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基から選択され、全て同じ基であっても、これらの基から任意に選択されて任意の割合で混在してもよく、その少なくとも一つは炭素－炭素 2 重結合を有する有機基である。 n は 2 以上の整数である。〕

【化 1 5】



〔式 (10) 中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、そのうちの少なくとも一つは下記の式 (8) 〕

【化 1 6】



〔式 (8) 中、 m は 1 ～ 3 の整数〕で表わされる基であって、他はメチル基である。〕

【請求項 10】

前記式 (9) で表わされる化合物の製造、および前記式 (9) で表わされる化合物と前記式 (10) で表わされる化合物との反応が、同じ製造容器内で連続して実施される、

請求項 9 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1～6 いずれか一項に記載の梯子型ポリシルセスキオキサンを含有する、硬化樹脂形成用組成物。

【請求項 1 2】

請求項 1 および 4 に記載の梯子型ポリシルセスキオキサンを含有する、硬化樹脂形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱コーティング剤、接着剤、絶縁膜、および半導体素子や光素子の封止材等、硬化樹脂形成に好適な梯子型ポリシルセスキオキサンに関する。

10

【背景技術】

【0002】

ケイ素と酸素が交互に結合したシロキサン骨格を有する高分子樹脂は、一般にシリコーンとよばれ、そのケイ素－酸素（Si－O）結合エネルギーが汎用有機樹脂骨格を形成する炭素－炭素（C－C）結合のそれより大きいので、耐熱性の高い材料とされている。シリコーンの原料は、加水分解性官能基を有するシラン化合物であり、加水分解性官能基を 2 個有するシラン化合物の加水分解物（Dモノマー； $R_2Si(OH)_2$ ；R は有機基）の脱水重縮合物が、線状のシロキサン骨格をもつシリコーンとなる。

【0003】

Si－O 結合は、C－C 結合より結合距離が長く、回転自由度が大きいので、線状のシロキサン骨格をもつシリコーンは、シリコーンゴムなど軟質系耐熱材料として広く利用されている。

20

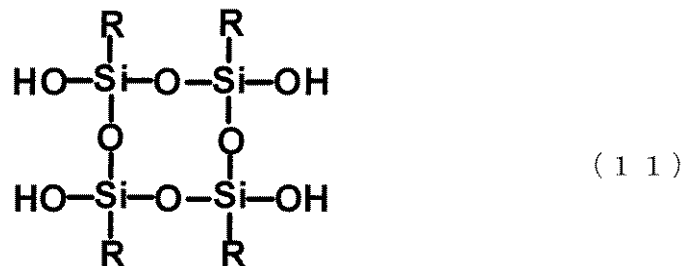
【0004】

また、加水分解性官能基を 3 個もつシラン化合物の加水分解物（Tモノマー； $RSi(OH)_3$ ；R は有機基）の脱水重縮合物は、シルセスキオキサンと呼ばれる。シルセスキオキサンには、籠型、梯子型など様々な形態があるとされる。このうち、4 個の Tモノマーがシロキサン結合で環状になった、式（11）に示す T4 テトラオール体が、準安定状態のシルセスキオキサンと考えられている。

【0005】

【化 1】

30

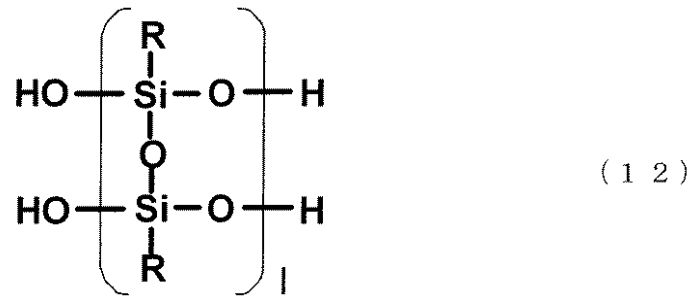


この T4 テトラオール体を単位構造に、その 1 対 2 個のシラノール基同士が脱水縮合を繰り返して梯子状に連なった、式（12）に示す構造を持つ梯子型ポリシルセスキオキサンは、通称「ラダーシリコーン」と呼ばれる。

40

【0006】

【化 2】



式(12)において、1は2以上の整数であり、1が2のときが式(11)に示すシルセスキオキサンである。なお、本明細書中において、梯子型ポリシルセスキオキサン（ラダーシリコーン）と称したときは、特に断りのない限り、便宜上式(11)に示すシルセスキオキサンも含むものとする。

【0007】

回転自由度の大きなシロキサン結合でも、梯子状に連結されたことで立体的に剛直となり、そのため、ラダーシリコーンは硬質材料になると見なされている。また、シリコーンの耐熱性は、そのシロキサン骨格に依存するので、線状シロキサン骨格のポリシロキサンより、ラダー状シロキサン骨格を有するラダーシリコーンの方が、シロキサンの比率が高く、耐熱性も高い。

【0008】

ラダーシリコーンの原料となるシラン化合物の加水分解性官能基以外の有機基に、所定の反応性基を用いれば、合成されたラダーシリコーンに種々の反応性を付与することが可能となる。特許文献1には、ラダーシリコーン側鎖に（メタ）アクリロキシ基などの架橋反応性基を導入したものが開示されている。

【0009】

ラダーシリコーンの耐熱性において、原料のTモノマー中のSi（ケイ素）に対する有機基（R）の割合（質量割合）が少なければ、それだけ耐熱性が向上すると考えられる。すなわち、最小のアルキル基であるメチル基を有するTモノマーの割合が多くなれば、それだけ耐熱性の向上が期待できる。

【0010】

しかしながら、メチル基を有するモノマーの重縮合反応速度は高すぎて、ラダーシリコーンの合成時にゲル化してしまうため、これを制御する技術としてラダー骨格（梯子状構造）末端の封鎖技術が考案された。特許文献2には、ラダー骨格末端のシラノール基をトリメチルシリル化することで、合成時のゲル化を防ぎ、安定な反応性ラダーシリコーンを得る技術が開示されている。また、特許文献3は、ラダー骨格末端の封鎖処理剤として様々なシリル化剤を開示している。

【0011】

ところで、ラダーシリコーンに架橋反応性基を導入することで、他の反応性高分子化合物が組み込まれることも含め、当該ラダーシリコーンが架橋した高機能樹脂を得ることが期待されるため、様々な試みがなされている。一方、特許文献4には、ラダーシリコーンの側鎖に導入されたメタクリル基あるいはアクリル基は、ラダー骨格の制約のため、分子間のラジカル重合反応性が阻害されることが記載されている。同文献では、その解決のためにラダー構造と回転自由度の大きな線状のシロキサン構造の両構造を有するシリコーンとすることで、シリコーン側鎖のメタクリル基またはアクリル基による高分子間のラジカル重合反応性を向上させる技術が開示されている。

【0012】

しかし、ラダーシリコーンのゲル化防止と良好な架橋反応性の両立の点では、いずれの技術でも不十分である。すなわち、ラダーシリコーンの合成時、あるいは合成後の保存安定性に影響するラダー骨格末端の重縮合反応性を十分に封鎖しつつ、ラダーシリコーンの架橋反応性を高める技術については、いまだ開発されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平04-028722号公報

【特許文献2】特開平06-279586号公報

【特許文献3】特開平08-073593号公報

【特許文献4】特開2010-270235号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

10

本発明は、ラダーシリコーンのゲル化防止（ラダー骨格末端の重縮合反応性の抑制）と良好な架橋反応性の両立を図ることを課題とする。すなわち、本発明は、高い架橋反応性を有し、かつ、ラダーシリコーンの合成時及び保存時の安定性に問題となるラダー骨格末端が封鎖処理された、高反応性の梯子型ポリシルセスキオキサン（ラダーシリコーン）を提供することを目的とする。さらに、当該梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法、および当該梯子型ポリシルセスキオキサンを含有する硬化樹脂形成用組成物を提供することも目的とする。なお、本明細書中において、ラダーシリコーンは梯子型ポリシルセスキオキサンと同義で使用するものとする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

20

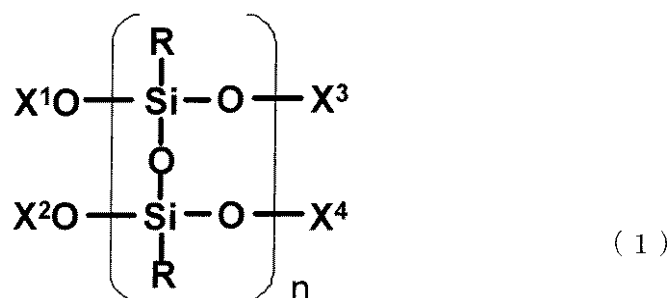
本発明の課題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討を重ね、ラダーシリコーンのラダー骨格末端に特定のケイ素含有基を導入することで、上記ラダー骨格末端の重縮合反応性の抑制と良好な架橋反応性の両立を図ることに成功し、本発明を完成させた。

【0016】

すなわち、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの構造の1つは、下記の式（1）で表わされ、重量平均分子量が10,000以下であることを特徴とする。

【0017】

【化3】



30

〔式（1）中、Rは、炭素－炭素2重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基から選択され、全て同じ基であっても、これらの基から任意に選択されて任意の割合で混在してもよい。X¹およびX²は、一方が下記の式（2）および他方が下記の式（3）で表わされる基である。X³およびX⁴も、一方が下記の式（2）および他方が下記の式（3）で表わされる基である。〕

40

【0018】

【化4】



【0019】

50

【化 5】



式(3)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、そのうちの少なくとも一つは炭素-炭素2重結合を有する有機基であり、他はメチル基またはトリメチルシロキシ基である。 n は2以上の整数である。]

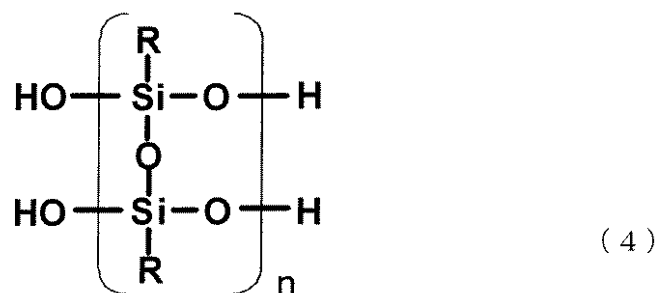
【0020】

10

好ましくは、式(1)に示す梯子型ポリシルセスキオキサンは、下記の式(4)で表わされる化合物と、下記の式(5)で表わされる化合物との反応生成物である。なお、式(4)および式(5)中の、 R 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ および n は、前記式(1)および式(3)と同じである。

【0021】

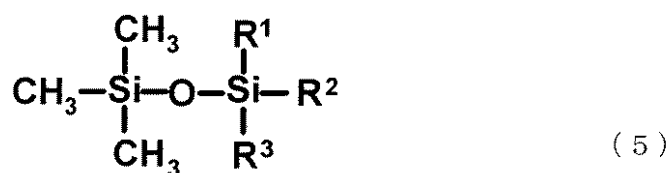
【化 6】



20

【0022】

【化 7】



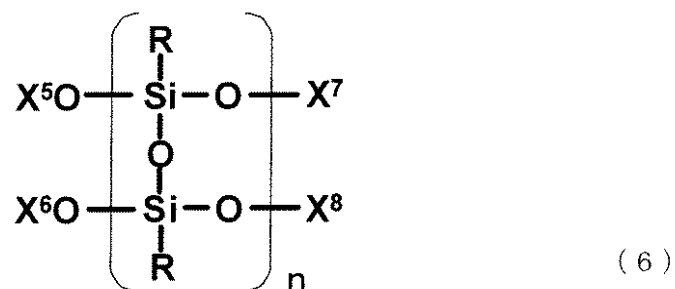
30

【0023】

また、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの他の構造は、下記の式(6)で表わされることを特徴とする。

【0024】

【化 8】



40

[式(6)中、 R は、炭素-炭素2重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基から選択され、全て同じ基であっても、これらの基から任意に選択されて任意の割合で混在してもよく、その少なくとも一つは炭素-炭素2重結合を有する有機基である。 X^5 および X^6 は、その一方が下記の式(2)および

50

他方が下記の式（７）で表わされる基である。X⁷ および X⁸ も、その一方が下記の式（２）および他方が下記の式（７）で表わされる基である。

【００２５】

【化９】



【００２６】

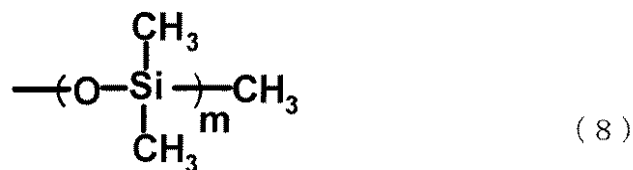
【化１０】



式（７）中、R⁴～R⁶は、そのうちの少なくとも一つは下記の式（８）；

【００２７】

【化１１】



20

（式（８）中、mは１～３の整数）で表わされる基であって、他はメチル基である。nは２以上の整数である。]

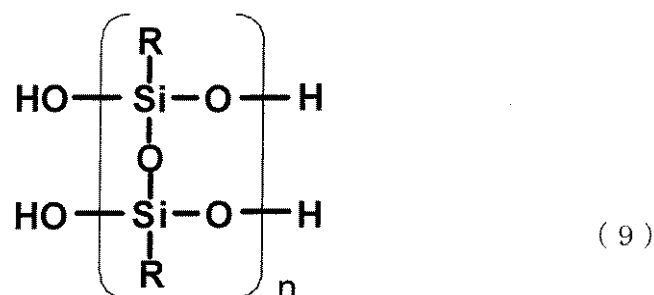
【００２８】

好ましくは、式（６）に示す梯子型ポリシルセスキオキサンは、下記の式（９）で表わされる化合物と、下記の式（１０）で表わされる化合物との反応生成物である。なお、式（９）および式（１０）中の、R、R⁴～R⁶、およびnは、前記式（６）および式（７）と同じである。

30

【００２９】

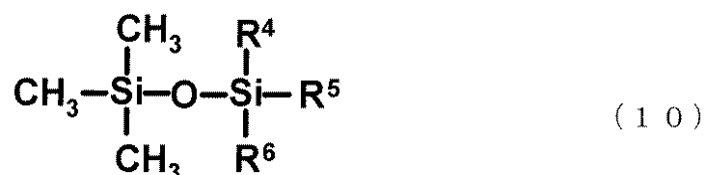
【化１２】



40

【００３０】

【化１３】



50

【0031】

また、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法の1つは、酸性物質を含む溶液中で、前記式(4)で表わされる化合物と、前記式(5)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする。

【0032】

さらに、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの他の製造方法は、酸性物質を含む溶液中で、前記式(9)で表わされる化合物と、前記式(10)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする。

【0033】

また、本発明の硬化樹脂形成用組成物は、前記式(1)もしくは式(6)で表される梯子型ポリシルセスキオキサン、または式(1)および式(6)で表される両方の梯子型ポリシルセスキオキサンを含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0034】

本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンは、ラダー骨格末端に特定のケイ素含有基を導入したことにより、ラダー骨格末端の重縮合反応性を十分に封鎖しつつ、良好な架橋反応性を発現する。したがって、当該梯子型ポリシルセスキオキサンを含有する本発明の硬化樹脂形成用組成物は、耐熱コーティング剤、接着剤、絶縁膜、および半導体素子や光素子の封止材等に好適な硬化樹脂を形成することができる。また、本発明に係る梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法によれば、ラダー骨格末端に特定のケイ素含有基を導入することができ、上記優れた特徴を有する梯子型ポリシルセスキオキサンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0036】

本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの基本構造は、上記式(1)および式(6)に示す通りである。式中Rで示される側鎖は、炭素-炭素2重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アリール基から任意に選ぶことができるが、最終的な硬化組成物の耐熱性を考慮すれば、有機官能基の含有率は可能な限り低くするほうがよい。そのため、当該側鎖においては、最小の有機官能基であるメチル基の割合が50モル%を超えることが好ましい。

【0037】

また、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンは、そのラダー末端構造がラダーシリコーンの樹脂物性に効果的に作用することを見出したことによるものである。したがって、ラダーシリコーンの平均分子量が大きくなると、それだけ、ラダーシリコーン中での末端部の占有割合が低下し、物性に与える影響が小さくなる。よって、当該ラダーシリコーンの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で、1,000~10,000の範囲にあることが好ましく、1,000~5,000であることがより好ましい。

【0038】

下限の分子量である1,000は、側鎖Rおよび末端の置換官能基Xの種類にもよるが、最小単位(n=2)のラダーシリコーンにあたるT4テトラオール体を、本発明に係る末端封鎖処理した構造にほぼ相当する。

【0039】

なお、上記した分子量範囲のラダーシリコーンは、末端をトリメチルシロキシ化することにより高粘性の液状となるが、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンは、これらよりも低粘度の液状となり、側鎖あるいは末端に導入された架橋反応性基の分子間架橋反応性が向上する。

【0040】

本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンのラダー末端構造は、上記式(1)および式(

6) に示したように、ほぼ全ての末端シラノール基の水素が $X^1 \sim X^8$ で示す官能基に置換されたものである。 $X^1 \sim X^8$ は、式(2)、式(3)および式(7)に示すケイ素含有基であり、当該ケイ素含有基のケイ素と末端酸素が結合する形で封鎖されている。

【0041】

本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの構造の1つは式(1)で示され、両末端の各々一方が式(3)で表すケイ素含有基で封鎖されている。当該ケイ素含有基中には、少なくとも一つの炭素-炭素2重結合が存在し、よって、両末端に各々少なくとも一つの炭素-炭素2重結合が導入された構造をしている。

また、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの別の構造は式(6)で示され、両末端の各々一方が式(7)で表すケイ素含有基で封鎖されている。当該ケイ素含有基中には、少なくとも一つの式(8)に示す複数のメチル基を有するケイ素含有基が存在し、よって、両末端に各々少なくとも一つの式(8)で表す官能基が導入された構造をしている。

【0042】

ここで、便宜上、式(1)に示す構造を構造A、式(6)に示す構造を構造Bと称することとする。また、式(8)に示す基を「ポリメチル(ポリ)シロキシ基」と称することとする。構造Bにおいては、複数の側鎖Rのうち少なくとも一つの側鎖に炭素-炭素2重結合が存在する。構造Aの末端の炭素-炭素2重結合、および構造Bの側鎖の炭素-炭素2重結合が、架橋反応性基として働き、分子間架橋の役割を担う。

【0043】

構造Aの梯子型ポリシルセスキオキサンは、式(4)に示すラダーシリコーンの末端シラノール基と、式(5)に示すシロキサン化合物とを反応させることにより得ることが好ましい。並ぶようにして近傍に存在する2つのシラノール基を同時に封鎖することができ、副生物の生成を抑制して確実にラダー末端を封鎖すると共に、効率よくラダー末端に炭素-炭素2重結合を導入することができるからである。

【0044】

構造Bの梯子型ポリシルセスキオキサンは、式(9)に示すラダーシリコーンの末端シラノール基と、式(10)に示すシロキサン化合物とを反応させることにより得ることが好ましい。構造Aの場合と同じように、並ぶようにして近傍に存在する2つのシラノール基を同時に封鎖することができ、副生物の生成を抑制して確実にラダー末端を封鎖すると共に、効率よくラダー末端にポリメチル(ポリ)シロキシ基を導入することができるからである。また、構造A、構造Bのいずれも、その両末端が各々のシロキサン化合物で封鎖される。

【0045】

つづいて、構造Aおよび構造Bごとに、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの特徴的な置換官能基部分についてさらに詳細に説明する。

【0046】

まず、構造Aの複数の側鎖Rは、各々独立に炭素-炭素2重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基であり、同じであっても異なってもよい。すなわち、複数存在するRが、全て同じ置換基であっても、一部が同じであっても、あるいは全てが異なってもよい。また、同じアルキル基であってもその鎖長が異なってもよい。他の置換基についても同様である。

【0047】

側鎖Rは、その炭素数が1~10が好ましく、1~7がより好ましい。当該ポリシルセスキオキサン自体の低粘度化と、硬化樹脂を形成したときの良好な硬化性を両立できるからである。さらに好ましくはRの50モル%以上がメチル基である。当該梯子型ポリシルセスキオキサンを使用して製造される硬化樹脂の耐熱性を高くすることができるからである。

【0048】

構造Aの末端置換基である、 X^1 および X^2 は、一方が下記の式(2) および他方が下記の式(3)で表わされる基である。 X^3 および X^4 も、その一方が下記の式(2) およ

び他方が下記の式（３）で表わされる基である。

【００４９】

【化１４】



【００５０】

【化１５】



10

式（３）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、そのうちの少なくとも一つは炭素－炭素２重結合を有する有機基であり、他はメチル基またはトリメチルシロキシ基である。

【００５１】

ここにおいて、式（３）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、そのうちの一つが炭素－炭素２重結合を有する有機基であり、他の二つが各々独立にメチル基またはトリメチルシロキシ基であることが好ましい。また、炭素－炭素２重結合を有する有機基の炭素数は２～１０が好ましい。末端での架橋性が良好だからである。

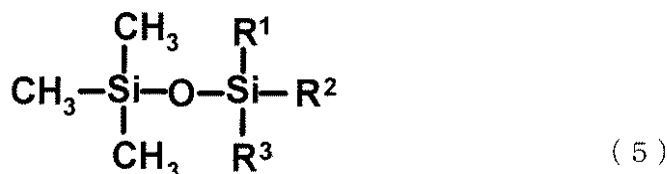
20

【００５２】

なお、上記したように、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、下記式（５）のシロキサン化合物による末端封鎖反応によって導入されたものであることが好ましい。

【００５３】

【化１６】



30

【００５４】

式（５）で表されるシロキサン化合物の具体例としては、次のような化合物を例示できる。すなわち、アリルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、アリルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、アリル（トリメチルシロキシ）ジメチルシラン、ビニルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、ビニルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、ビニル（トリメチルシロキシ）ジメチルシラン、３－メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、３－メタクリロキシプロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、３－メタクリロキシプロピル（トリメチルシロキシ）ジメチルシラン、３－アクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、３－アクリロキシプロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、３－アクリロキシプロピル（トリメチルシロキシ）ジメチルシラン、p－スチリルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、p－スチリルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、p－スチリル（トリメチルシロキシ）ジメチルシラン等である。

40

【００５５】

構造Ａの梯子型ポリシルセスキオキサンは、末端シラノール基が置換基 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ で確実に封鎖されているため、シラノール基による好ましくない重縮合反応によるゲル化を効果的に防止することができる。同時に、架橋反応性が良好である末端部位に、架橋反応性

50

基である炭素－炭素二重結合を有しているので、物性の良好な架橋型硬化樹脂を形成することができる。

【００５６】

次に、構造Ｂの梯子型ポリシルセスキオキサンについて説明する。構造Ｂの複数の側鎖Ｒは、各々独立に炭素－炭素二重結合を有する有機基、置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基であり、同じであっても異なってもよい。すなわち、複数存在するＲが、全て同じ置換基であっても、一部が同じであっても、あるいは全てが異なってもよい。また、同じアルキル基であってもその鎖長が異なってもよい。他の置換基についても同様である。ただし、複数のＲのうち少なくとも一つは炭素－炭素二重結合を有する有機基である。

10

【００５７】

炭素－炭素二重結合を有する有機基以外の側鎖Ｒは、その炭素数が１～１０が好ましく、１～６がより好ましい。当該ポリシルセスキオキサン自体の低粘度化と、硬化樹脂を形成したときの良好な硬化性を両立できるからである。また、少なくとも一つ存在する炭素－炭素二重結合を有する有機基の炭素数は、２～１２が好ましく、２～８がより好ましい。当該炭素－炭素二重結合が良好な架橋性を発揮するからである。

【００５８】

側鎖Ｒの５０モル％以上がメチル基であることがさらに好ましい。当該梯子型ポリシルセスキオキサンを使用して製造される硬化樹脂の耐熱性を高くすることができるからである。

20

【００５９】

構造Ｂの末端置換基である、 X^5 および X^6 は、その一方が下記の式（２）および他方が下記の式（７）で表わされる基である。 X^7 および X^8 も、その一方が下記の式（２）および他方が下記の式（７）で表わされる基である。

【００６０】

【化１７】



30

【００６１】

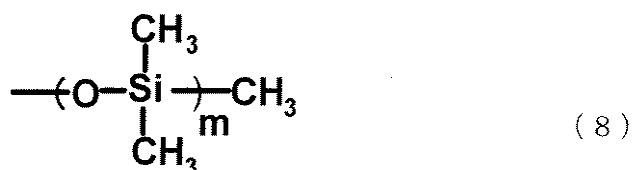
【化１８】



式（７）中、 $R^4 \sim R^6$ は、そのうちの少なくとも一つは下記の式（８）；

【００６２】

【化１９】



（式（８）中、 m は１～３の整数）で表わされる基であって、他はメチル基である。

【００６３】

ここにおいて、式（７）中の $R^4 \sim R^6$ は、そのうちの一つが式（８）に示すポリメチル（ポリ）シロキシ基であって、他の二つがメチル基であることが好ましい。当該ポリシ

50

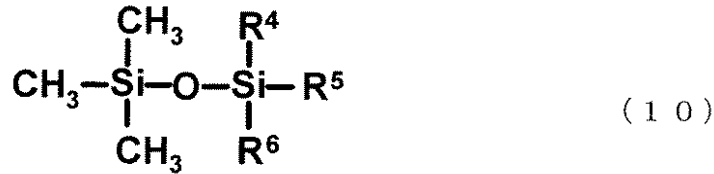
ルセスキオキサン自体の低粘度化に効果的だからである。

【0064】

なお、上記したように、 $X^5 \sim X^8$ は、下記式(10)のシロキサン化合物による末端封鎖反応によって導入されたものであることが好ましい。

【0065】

【化20】



10

【0066】

構造Bの梯子型ポリシルセスキオキサンは、ラダーシリコーンの両末端それぞれに、少なくとも一つの、式(8)で示されるポリメチル(ポリ)シロキシ基が導入されており、汎用のラダーシリコーンと比較して、非常に低粘度の液状ポリマーとなっている。その粘度低下のレベルは、ほぼ同じ重量平均分子量の式(2)であらわされるトリメチルシリル基のみで封鎖されたものとの比較で、 $1/5 \sim 1/10$ 程度である。

【0067】

構造Bの梯子型ポリシルセスキオキサンは、その側鎖の少なくとも一つに導入されている炭素-炭素2重結合が架橋反応性基としての役割を担うのであるが、構造Bは上記のように非常に低粘度の液状ポリマーであるため、当該2重結合の分子間架橋反応性が高い。また、構造Aと同様、末端シラノール基が置換基 $X^5 \sim X^8$ で確実に封鎖されているため、シラノール基による好ましくない重縮合反応によるゲル化を効果的に防止することができる。

20

【0068】

式(10)で表されるシロキサン化合物の具体例としては、次のような化合物を例示できる。すなわち、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルトetraシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン等である。

【0069】

上記説明したように、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの構造A、構造Bのいずれも、ラダー骨格末端の重縮合反応性を十分に封鎖してゲル化を防止し、良好な架橋反応性を発現する。すなわち、構造Aと構造Bは、ゲル化防止と良好な架橋反応性を両立できる点で、共通する特別な技術的特徴を有する。

30

【0070】

したがって、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの構造A、構造Bまたはこの両者を含有する本発明の硬化樹脂形成用組成物は、耐熱コーティング剤、接着剤、絶縁膜、および半導体素子や光素子の封止材等に好適な硬化樹脂を形成することができる。

【0071】

次に、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンの製造方法の実施の形態について説明する。

40

【0072】

まず、両末端に一对のシラノール基を有する式(4)または式(9)に示すラダーシリコーンは、例えば、次のようにして合成することができる。原料シラン化合物としてオルガノトリアルコキシシランを使用することができ、具体的化合物としては、次のようなものが例示される。

【0073】

すなわち、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、などのメチルトリアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-クロロフェニルトリメトキシシラン、m-トリルトリメトキシシランなどの置換もしくは無

50

置換アリールトリアルコキシシランなどが挙げられる。また、炭素－炭素二重結合含有重合性（架橋性）官能基を有する原料シラン類としては、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、スチルトリメトキシシラン、スチルトリエトキシシランなどが例示される。

【００７４】

これらのシラン化合物を原料として、まず加水分解反応によりシラノール基を生成させ、ついで、重縮合反応させることによって、式（４）または式（９）に示すようなラダーシリコーンを合成することができる。反応触媒としては、酸または塩基のいずれでもよい。本発明では、式（４）または式（９）に示すようなラダーシリコーンの合成と、末端シラノール基の封鎖反応を同一反応容器内で一貫して行うことができ、その場合は酸触媒を用いる。

【００７５】

酸触媒としては、塩酸、シュウ酸などの無機酸、ギ酸、またはｐ－トルエンスルホン酸などの有機酸が使用できる。酸触媒の濃度および強度は加水分解反応やその後の重縮合反応速度を変化させるので、適宜選択される。これらの中でも、塩酸が強度や水洗除去の容易性から好適である。

【００７６】

合成反応に使用する溶剤には、加水分解に必要な水および原料シラン類いずれにも良好な親和性を示すことが好ましく、生成するラダーシリコーン自体を溶解するものがより好ましい。例示すれば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。トリアルコキシシラン類を原料とするため、加水分解の進行とともに親水的なアルコールが副生するので、親水性の限定的な極性溶剤、例えば、酢酸エステル類でも使用は可能である。

【実施例】

【００７７】

以下、実施例により、本発明の実施の形態についてより具体的に説明する。また、比較例を示すことにより、本実施の形態の優位性を明らかにする。

【００７８】

１．原料化合物

メチルトリエトキシシラン（ＫＢＥ－１３）、フェニルトリエトキシシラン（ＫＢＥ－１０３）、ビニルトリエトキシシラン（ＫＢＥ－１００３）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５０３）、および３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５１０３）：信越化学工業株式会社製。

ドデカメチルペンタシロキサン、およびビニルトリス（トリメチルシロキシ）シラン：シグマアルドリッチジャパン株式会社製。

３－〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレート、アリルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、および１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン：東京化成工業株式会社製。

【００７９】

２．赤外吸収（ＩＲ）スペクトル測定

所望の反応の進行および所望の官能基の導入について、ＩＲスペクトル測定により確認した。ＩＲスペクトルは、株式会社島津製作所製のＩＲ－Ｐｒｅｓｔｉｇｅ－２１を使用し、透過法により測定した。

【００８０】

３．分子量測定

合成物（反応生成物）であるラダーシリコーンの重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパー

10

20

30

40

50

ミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。分子量測定装置としては、東ソー株式会社製のHLC-8220GPCを使用した。カラムとしては、東ソー株式会社製のTSKgelG4000Hxl、TSKgelG3000HxlおよびTSKgelG2000Hxlの連結仕様をこの順に接続したものをを用いた。また、移動相としてはテトラヒドロフラン（THF）を使用した。

【0081】

4. 粘度測定

合成物（反応生成物）であるラダーシリコンの粘度は、東機産業株式会社製の、粘度計VISCOMATE-TV-10と恒温槽VISCOMATE-VM-150IIIとを接続し、測定セルを25℃に保持して測定した。

10

【0082】

合成例1：末端メタクリロキシ基導入梯子型ポリシルセスキオキサン（構造A）の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた1Lセパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール132.7g、メチルトリエトキシシラン95.6g（0.536モル）、およびフェニルトリエトキシシラン32.2g（0.133モル）を仕込んだ。ついで、フラスコ内の温度を氷水浴で5℃以下に冷却し、濃塩酸5.6gおよび純水110.6gを入れた滴下ロートをフラスコに取り付け、フラスコ内温度を15℃以下に保持しつつ30分間かけて滴下した。続いてフラスコ内を15℃まで昇温して7時間反応後、一晚静置した。

20

【0083】

静置後、フラスコ内に、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレート90.0g（0.213モル）と濃塩酸16.6gを投入し、75℃まで昇温して7時間反応させた。当該反応溶液を2Lのナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで、副生したアルコール類などの揮発成分約250mLを留去し、濃縮した。

【0084】

当該濃縮した反応溶液を、2Lの分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン300gを添加し、純水約200mLを加えて水洗した。さらに、水相のpHが5以上になるまで純水で水洗を繰り返した。水洗後、溶剤相を2Lのナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去して粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサンaを得た。

30

【0085】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサンaの重量平均分子量は1,700で、その粘度は1,100mPa・sであった。IR測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基（-OH）由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレートとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の2つのシラノール基は両末端とも、一方がトリメチルシロキシ基として、他方が〔ビス（トリメチルシロキシ）-3-メタクリルプロピル〕シロキシ基として封鎖されている。

【0086】

合成例2：末端ビニル基導入梯子型ポリシルセスキオキサン（構造A）の合成

3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレートの代わりにビニルトリス（トリメチルシロキシ）シラン68.7g（0.213モル）を使用した以外は、合成例1と同様に合成反応を行った。その結果、粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサンbを得た。

40

【0087】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサンbの重量平均分子量は1,500で、その粘度は8,600mPa・sであった。IR測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基（-OH）由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、ビニルトリス（トリメチルシロキシ）シランとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の2つのシラノール基は両末端とも、一方がトリメチルシロキシ基として、他方が〔ビス（トリメチルシロキシ）-ビニル〕シロキシ基として封鎖さ

50

れている。

【0088】

合成例3：末端アリル基導入梯子型ポリシルセスキオキサン（構造A）の合成

3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレート（代替りにアリルトリス（トリメチルシロキシ）シラン71.8g（0.213mol）を使用した以外は、合成例1と同様に合成反応を行った。その結果、粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサンcを得た。

【0089】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサンcの重量平均分子量は1,600で、その粘度は5,200mPa・sであった。IR測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基（-OH）由来である3600cm⁻¹付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、アリルトリス（トリメチルシロキシ）シランとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の2つのシラノール基は両末端とも、一方がトリメチルシロキシ基として、他方が〔ビス（トリメチルシロキシ）-アリル〕シロキシ基として封鎖されている。

【0090】

合成例4：側鎖アクリロキシ基導入、末端ペンタメチルジシロキシ基導入梯子型ポリシルセスキオキサン（構造B）の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた2Lセパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール198.0g、メチルトリエトキシシラン340.7g（1.911mol）、フェニルトリエトキシシラン114.9g（0.478mol）、および3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン98.9g（0.422mol）を仕込んだ。ついで、フラスコ内の温度を氷水浴で5℃以下に冷却し、濃塩酸33.0gおよび純水165.0gを入れた滴下ロートをフラスコに取り付け、フラスコ内温度を15℃以下に保持しつつ30分間かけて滴下した。滴下後、1時間反応させてからフラスコ内を15℃まで昇温し、一晩静置した。

【0091】

静置後、60℃に昇温させてさらに1時間反応させた後、オクタメチルトリシロキサン213.3g（0.902mol）を投入し、75～80℃に昇温して10時間反応させた。その後、一晩静置した。静置後、反応溶液を2Lのナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで、副生したアルコール類など揮発成分約500mLを留去し、濃縮した。

【0092】

当該濃縮した反応溶液を、2Lの分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン600gを添加し、純水約200mLを加えて水洗した。さらに、水相のpHが5以上になるまで純水で水洗を繰り返した。水洗後、溶剤相を2Lのナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去して粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサンdを得た。

【0093】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサンdの重量平均分子量は3,200で、その粘度は6,200mPa・sであった。IR測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基（-OH）由来である3600cm⁻¹付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、オクタメチルトリシロキサンとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の2つのシラノール基は両末端とも、一方がトリメチルシロキシ基として、他方がペンタメチルジシロキシ基として封鎖されている。

【0094】

合成例5：側鎖アクリロキシ基導入、末端ヘプタメチルトリシロキシ基導入梯子型ポリシルセスキオキサン（構造B）の合成

オクタメチルトリシロキサンの代わりにデカメチルテトラシロキサン280.3g（0.902mol）を使用した以外は、合成例4と同様に合成反応を行った。その結果、粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサンeを得た。

【0095】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサン e の重量平均分子量は 3, 400 で、その粘度は 3, 000 mPa・s であった。IR 測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基 (—OH) 由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、デカメチルトetraシロキサンとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の 2 つのシラノール基は両末端とも、一方がトリメチルシロキシ基として、他方がヘプタメチルトリシロキシ基として封鎖されている。

【0096】

合成例 6：側鎖アクリロキシ基導入、末端ノナメチルトetraシロキシ基導入梯子型ポリシルセスキオキサン (構造 B) の合成

オクタメチルトリシロキサンの代わりにドデカメチルペンタシロキサン 347.1 g (0.902 モル) を使用した以外は、合成例 4 と同様に合成反応を行った。その結果、粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサン f を得た。

【0097】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサン f の重量平均分子量は 3, 500 で、その粘度は 2, 500 mPa・s であった。IR 測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基 (—OH) 由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、ドデカメチルペンタシロキサンとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の 2 つのシラノール基は両末端とも、一方がトリメチルシロキシ基として、他方がノナメチルトetraシロキシ基として封鎖されている。

【0098】

比較合成例 1：側鎖メタクリロキシ基導入、両末端全てがトリメチルシロキシ基で封鎖された梯子型ポリシルセスキオキサンの合成

温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた 2 L セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール 198.0 g、メチルトリエトキシシラン 340.7 g (1.911 モル)、フェニルトリエトキシシラン 114.9 g (0.478 モル)、および 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 104.8 g (0.422 モル) を仕込んだ。ついで、フラスコ内の温度を氷水浴で 5℃以下に冷却し、濃塩酸 33.0 g および純水 165.0 g を入れた滴下ロートをフラスコに取り付け、フラスコ内温度を 15℃以下に保持しつつ 30 分間かけて滴下した。滴下後、1 時間反応させてからフラスコ内を 15℃まで昇温し、一晩静置した。

【0099】

静置後、60℃に昇温させてさらに 1 時間反応させた後、ヘキサメチルジシロキサン 215.2 g (1.325 モル) を投入し、75～80℃に昇温して 10 時間反応させた。その後、一晩静置した。静置後、反応溶液を 2 L のナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで、副生したアルコール類など揮発成分約 500 mL を留去し、濃縮した。

【0100】

当該濃縮した反応溶液を、2 L の分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 600 g を添加し、純水約 200 mL を加えて水洗した。さらに、水相の pH が 5 以上になるまで純水で水洗を繰り返した。水洗後、溶剤相を 2 L のナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去して粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサン g を得た。

【0101】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサン g の重量平均分子量は 1, 800 で、その粘度は 25, 000 mPa・s であった。IR 測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基 (—OH) 由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、ヘキサメチルジシロキサンとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の 2 つのシラノール基は両末端とも、両方ともトリメチルシロキシ基として封鎖されている。

【0102】

比較合成例 2：側鎖ビニル基導入、両末端全てがトリメチルシロキシ基で封鎖された梯子型ポリシルセスキオキサンの合成

10

20

30

40

50

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりにビニルトリエトキシシラン 80.3 g (0.422 モル) を使用し、ヘキサメチルジシロキサンを 180.9 g (1.114 モル) とした以外は、比較合成例 1 と同様に合成反応を行った。その結果、粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサン h を得た。

【0103】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサン h の重量平均分子量は 1,700 で、その粘度は 28,000 mPa・s であった。IR 測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基 (—OH) 由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、ヘキサメチルジシロキサンとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の 2 つのシラノール基は両末端とも、両方ともトリメチルシロキシ基として封鎖されている。

10

【0104】

比較合成例 3：側鎖アクリロキシ基導入、両末端全てがトリメチルシロキシ基で封鎖された梯子型ポリシルセスキオキサンの合成

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 98.9 g (0.422 モル) を使用し、ヘキサメチルジシロキサンの量を 211.1 g (1.300 モル) とした以外は、比較合成例 1 と同様に合成反応を行った。その結果、粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサン i を得た。

【0105】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサン i の重量平均分子量は 2,100 で、その粘度は 24,000 mPa・s であった。IR 測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基 (—OH) 由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、ヘキサメチルジシロキサンとの反応により封鎖されていると判断できた。末端の 2 つのシラノール基は両末端とも、両方ともトリメチルシロキシ基として封鎖されている。

20

【0106】

架橋用高分子の合成例：末端ヒドロシル基導入梯子型ポリシルセスキオキサンの合成

温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた 1 L セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール 132.7 g、メチルトリエトキシシラン 95.6 g (0.536 モル)、およびフェニルトリエトキシシラン 32.2 g (0.133 モル) を仕込んだ。ついで、フラスコ内の温度を氷水浴で 5℃以下に冷却し、濃塩酸 5.6 g および純水 110.6 g を入れた滴下ロートをフラスコに取り付け、フラスコ内温度を 15℃以下に保持しつつ 30 分間かけて滴下した。続いてフラスコ内を 15℃まで昇温して 7 時間反応後、一晚静置した。

30

【0107】

静置後、フラスコ内に、テトラメチルジシロキサン 28.6 g (0.213 モル) と濃塩酸 16.6 g を投入し、75℃まで昇温して 7 時間反応させた。当該反応溶液を 2 L のナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで、副生したアルコール類などの揮発成分約 250 mL を留去し、濃縮した。

【0108】

当該濃縮した反応溶液を、2 L の分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 300 g を添加し、純水約 200 mL を加えて水洗した。さらに、水相の pH が 5 以上になるまで純水で水洗を繰り返した。水洗後、溶剤相を 2 L のナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去して粘稠な液状の梯子型ポリシルセスキオキサン j を得た。

40

【0109】

得られた梯子型ポリシルセスキオキサン j の重量平均分子量は 1,200 で、その粘度は 31,000 mPa・s であった。IR 測定により、末端シラノール基のヒドロキシ基 (—OH) 由来である 3600 cm^{-1} 付近のピークが消失していることが確認でき、当該末端シラノール基が、テトラメチルジシロキサンとの反応により、ジメチルヒドロシロキシ基として封鎖されており、末端に Si—H 結合を有している。

50

【0110】

実施例 1

合成例 1 で得られた梯子型ポリシルセスキオキサン a を 5 g、50 mL のビーカーに量りとり、メチルイソブチルケトン 9.38 g で希釈した。ついで、光重合開始剤（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）を 1.25 g 添加して混合し、硬化樹脂形成用組成物の塗布用溶液を作成した。

【0111】

当該塗布溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）基材にバーコーター #9 で塗布し、80℃オーブンで 1 分間乾燥した後、紫外線照射機に塗膜を通過させ紫外線照射を行った。積算照射量を 500 mJ/cm^2 から 950 mJ/cm^2 まで上げあげていき、150 mJ/cm^2 ごとに硬化性を確認した。紫外線照射機としては、フュージョン・ユーブイ・システムズ・ジャパン株式会社製の CV-110Q-E を使用した。硬化性については、目視および金属ヘラによる硬化確認により硬化膜形成の有無を判定した。このようにして評価した、梯子型ポリシルセスキオキサンの光重合硬化性の評価結果を表 1 に示す。

10

【0112】

比較例 1

梯子型ポリシルセスキオキサン a の代わりに比較合成例 1 の梯子型ポリシルセスキオキサン g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして紫外線照射による硬化性を確認した。結果を表 1 に示す。

20

【0113】

実施例 2～4

梯子型ポリシルセスキオキサン a の代わりに合成例 4～6 の梯子型ポリシルセスキオキサン d～f を用いた以外は、実施例 1 と同様にして紫外線照射による硬化性を確認した。結果を表 1 に示す。

【0114】

比較例 2

梯子型ポリシルセスキオキサン a の代わりに比較合成例 3 の梯子型ポリシルセスキオキサン i を用いた以外は、実施例 1 と同様にして紫外線照射による硬化性を確認した。結果を表 1 に示す。

30

【0115】

【表 1】

	梯子型ポリシルセスキオキサン	光照射量 (mJ/cm^2)			
		500	650	800	950
実施例 1	a	○	○	○	○
実施例 2	d	×	×	○	○
実施例 3	e	×	×	○	○
実施例 4	f	×	○	○	○
比較例 1	g	×	×	×	×
比較例 2	i	×	×	×	×

40

（注）○：硬化膜形成、 ×：硬化膜未形成（硬化せず）

【0116】

実施例 5

合成例 2 で得られた梯子型ポリシルセスキオキサン b と、架橋用高分子として合成した

50

梯子型ポリシルセスキオキサン j とを、前者のビニル基と後者のヒドロシリル基の比が 1 : 1、すなわち当量となるように配合して評価用試料に供した。このとき、梯子型ポリシルセスキオキサン j は、ヒドロシリル架橋剤としての役割を担う。また、さらに白金触媒として P t - ビニルシロキサン錯体を、当該配合物 10 g あたり 0.01 g 添加したものについても評価した。これら 2 つの試料各々を、ガラス板にバーコーター #9 で塗布し、80℃、120℃、および 150℃ に設定したホットプレートで、5 時間加熱し、硬化膜形成の有無を目視および金属ヘラによる硬化確認により判定した。このようにして評価した、梯子型ポリシルセスキオキサンのヒドロシリル硬化性の評価結果を表 2 に示す。

【0117】

実施例 6

梯子型ポリシルセスキオキサン b の代わりに合成例 3 の梯子型ポリシルセスキオキサン c を用いた以外は、実施例 5 と同様にして硬化膜形成の有無を測定した。結果を表 2 に示す。

【0118】

比較例 3

梯子型ポリシルセスキオキサン b の代わりに比較合成例 2 の梯子型ポリシルセスキオキサン h を用いた以外は、実施例 5 と同様にして硬化膜形成の有無を測定した。結果を表 2 に示す。

【0119】

【表 2】

	梯子型ポリシルセスキオキサン	80℃ 5時間		120℃ 5時間		150℃ 5時間	
		触媒無	触媒有	触媒無	触媒有	触媒無	触媒有
実施例5	b	×	○	○	○	○	○
実施例6	c	×	○	○	○	○	○
比較例3	h	×	×	×	×	×	○

(注) ○:硬化膜形成、 ×:硬化膜未形成(硬化せず)
触媒:白金触媒

【0120】

表 1 および 2 に示すように、本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンを使用した硬化樹脂用組成物は、その硬化性（硬化膜形成性）が、比較例に比して非常に優れている。

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明の梯子型ポリシルセスキオキサンは、硬化樹脂用組成物の成分として使用することにより、耐熱コーティング剤、接着剤、絶縁膜、および半導体素子や光素子の封止材等に应用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 伝法谷 隆

千葉県柏市新十倉二丁目0番1号 株式会社トクシキ内

(72)発明者 玉村 亮

千葉県柏市新十倉二丁目0番1号 株式会社トクシキ内

Fターム(参考) 4J002 CP04X CP12W CP14W CP16W DA116 FD156 GP00 GQ05

4J246 AA03 AB06 BA12X BA120 BA14X BA140 BB02X BB020 BB022 CA12U

CA12X CA120 CA24X CA240 CA33X CA330 CA34M CA34X CA340 CA40X

CA400 CA65M CA65X CA650 FA071 FA121 FA131 FA321 FA371 FA441

FB051 FE02 FE26 GA01 GB02 GC26 HA16 HA63