

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4306824号  
(P4306824)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C07F</b> 7/08 (2006.01)		C07F	7/08 X
<b>C07F</b> 7/10 (2006.01)		C07F	7/10 W
<b>C08K</b> 5/54 (2006.01)		C08K	5/54
<b>C08G</b> 64/18 (2006.01)		C08G	64/18
<b>C08G</b> 73/10 (2006.01)		C08G	73/10

請求項の数 9 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-34099	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成10年1月30日(1998.1.30)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開平11-217390		東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(43) 公開日	平成11年8月10日(1999.8.10)	(72) 発明者	古川 晴彦
審査請求日	平成17年1月26日(2005.1.26)		千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
		(72) 発明者	大川 直
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
		(72) 発明者	植木 浩
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

最終頁に続く

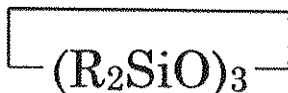
(54) 【発明の名称】 有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法、有機樹脂改質剤および有機樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式：

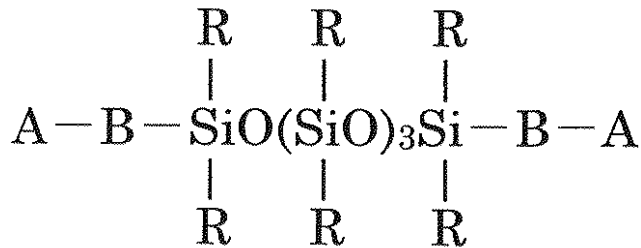
【化1】



(式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示されるシクロトリシロキサンと(B)一般式：

$R_2HSiOSiHR_2$  (式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示されるジシロキサンとを(C)酸性触媒存在下で反応させて、一般式： $R_2HSiO(R_2SiO)_3SiHR_2$  (式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示される、 $\text{-ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサン}$ を合成し、次いで、(D)ヒドロシル化反応用触媒の存在下に、該  $\text{-ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサン}$ と、(E)エポキシ基もしくはフェノール基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物を付加反応させることを特徴とする、一般式：

【化 2】



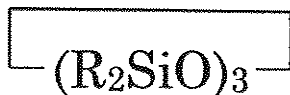
(式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基であり、Aはエポキシ基もしくはフェノール基であり、Bは炭素原子数2以上の2価有機基である。)で示される有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法。

10

【請求項 2】

(A)一般式：

【化 3】



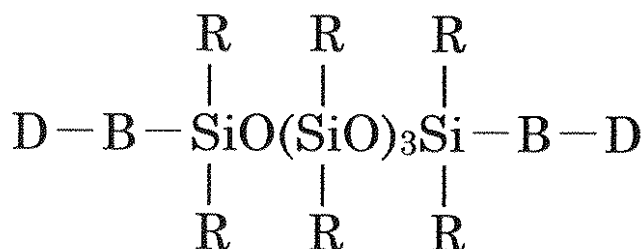
(式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示されるシクロトリシロキサンと(B)一般式：

20

$\text{R}_2\text{HSiOSiHR}_2$  (式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示されるジシロキサンとを(C)酸性触媒存在下で反応させて、一般式： $\text{R}_2\text{HSiO}(\text{R}_2\text{SiO})_3\text{SiHR}_2$  (式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示される、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成し、次いで、(D)ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、該 $\text{H}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンと、(F)トリオルガノシリル基で保護されたアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物を付加反応させた後、脱トリオルガノシリル化反応させることを特徴とする、一般式：

30

【化 4】



(式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基であり、Dはアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基であり、Bは炭素原子数2以上の2価有機基である。)で示される有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法。

40

【請求項 3】

請求項1に記載の製造方法により製造された有機官能性オルガノペンタシロキサンを主剤とする有機樹脂改質剤。

【請求項 4】

請求項2に記載の製造方法により製造された有機官能性オルガノペンタシロキサンを主剤とする有機樹脂改質剤。

【請求項 5】

50

請求項 3 に記載の有機樹脂改質剤により改質された有機樹脂。

【請求項 6】

請求項 3 に記載の有機樹脂改質剤により改質されたポリカーボネート樹脂。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の有機樹脂改質剤により改質された有機樹脂。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の有機樹脂改質剤により改質されたポリカーボネート樹脂。

【請求項 9】

請求項 4 に記載の有機樹脂改質剤により改質されたポリイミド樹脂。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法、有機樹脂改質剤および有機樹脂に関し、詳しくは、分子鎖両末端にアミノ基，エポキシ基，カルボキシル基，ヒドロキシ基もしくはフェノール基を有する高純度の有機官能性オルガノペンタシロキサンを製造する方法、該製造方法により得られた有機官能性オルガノペンタシロキサンを主剤とする有機樹脂改質剤および該有機樹脂改質剤により改質された有機樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機官能性基を有するポリオルガノシロキサンは有機樹脂の改質剤として広く使用されている。特に、分子鎖両末端に有機官能性基を有するポリオルガノシロキサンは、ポリカーボネート樹脂あるいはポリイミド樹脂等の縮重合系の有機樹脂と共重合することができ、かつ、その機能の改質に非常に有用であることが知られている（特開平3 - 79626号公報、特開平4 - 36321号公報参照）。ところが、このような用途に使用される有機官能性ポリオルガノシロキサンは、通常、平衡重合反応により製造されるために純度が低いという欠点があった。即ち、高分子量のポリオルガノシロキサンを含んでいたり、出発原料である有機官能性基を有さない環状オルガノシロキサンを含んでいるという欠点を有していた。そしてこのようなポリオルガノシロキサンの混合物を有機樹脂の改質剤として使用すると、分子量の調整が難しく一定の組成を有する有機樹脂を得ることが困難であり、また、得られた有機樹脂は機械特性に劣るなどの欠点があった。加えて、高分子量のポリオルガノシロキサンが含まれていると、改質された有機樹脂の耐熱性が低下し、樹脂の混練時あるいは成形時の加熱工程においてシロキサン成分の一部が分解ガスとなって成形不良を引き起こすという問題点があった。また、有機官能性基を有さない出発原料の環状オルガノシロキサンが有機樹脂中に混入して有機樹脂成形品の外観不良を引き起こしたり、あるいは有機樹脂の精製の過程で環状オルガノシロキサンが除去されて有機樹脂中のポリオルガノシロキサンの配合量が低下してしまい、その結果、所望の特性が発現しない等の問題点があった。

20

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

40

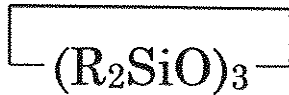
即ち、本発明の目的は、分子鎖両末端にアミノ基，エポキシ基，カルボキシル基，ヒドロキシ基もしくはフェノール基を有する高純度の有機官能性オルガノペンタシロキサンを製造する方法、該製造方法により得られた有機官能性オルガノペンタシロキサンを主剤とする有機樹脂改質剤および該有機樹脂改質剤により改質された有機樹脂を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)一般式：

【化5】

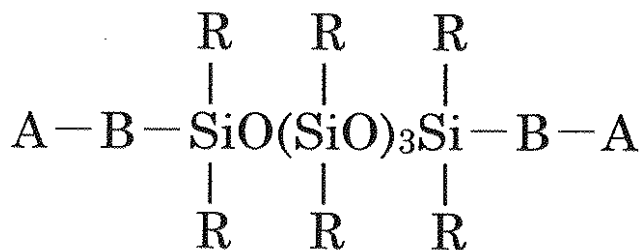


(式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基である。)で示されるシクロトリシロキサンと(B)一般式:

$R_2HSiOSiHR_2$  (式中、Rは前記と同じである。)で示されるジシロキサンとを(C)酸性触媒存在下で反応させて、一般式:  $R_2HSiO(R_2SiO)_3SiHR_2$  (式中、Rは前記と同じである。)で示される、 $\gamma$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成し、次いで、(D)ヒドロシリル化反应用触媒の存在下に、該 $\gamma$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンと、(E)エポキシ基もしくはフェノール基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物を付加反応させることを特徴とする、一般式:

10

【化6】

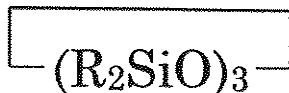


20

(式中、Rは前記と同じであり、Aはエポキシ基もしくはフェノール基であり、Bは炭素原子数2以上の2価有機基である。)で示される有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法、または、

(A)一般式:

【化7】

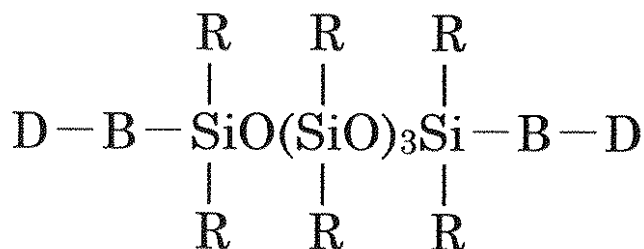


30

(式中、Rは前記と同じである。)で示されるシクロトリシロキサンと(B)一般式:  $R_2HSiOSiHR_2$  (式中、Rは前記と同じである。)で示されるジシロキサンとを(C)酸性触媒存在下で反応させて、一般式:  $R_2HSiO(R_2SiO)_3SiHR_2$  (式中、Rは前記と同じである。)で示される $\gamma$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成し、次いで、(D)ヒドロシリル化反应用触媒の存在下に、該 $\gamma$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンと、(F)トリオルガノシリル基で保護されたアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物を付加反応させた後、脱トリオルガノシリル化反応させることを特徴とする、一般式:

40

【化8】



(式中、Rは前記と同じであり、Dはアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフ

50

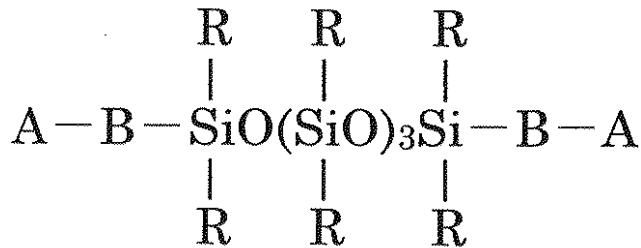
エノール基からなる群から選択される基であり、Bは前記と同じである。)で示される有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法、およびこれらの製造方法により製造された有機官能性オルガノペンタシロキサンを主剤とする有機樹脂改質剤、該有機樹脂改質剤により改質された有機樹脂に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

最初に、一般式：

【化9】

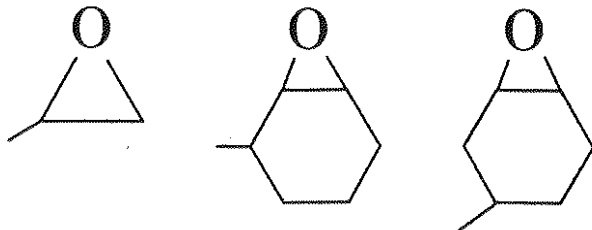


10

で示される有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法について説明する。上式中、Rは脂肪族不飽和結合を含まない同種もしくは異種の一価炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であり、具体的には、メチル基，エチル基，プロピル基，ブチル基のようなアルキル基；フェニル基，トリル基，キシリル基のようなアリール基；ベンジル基，フェネチル基のようなアラルキル基；トリフルオロプロピル基，クロロメチルフェネチル基のようなハロゲン化炭化水素基が例示される。これらの中でも合成の容易さおよび経済性からメチル基が好ましい。Aはエポキシ基もしくはフェノール基であり、エポキシ基としては下記式で示される基が挙げられる。

20

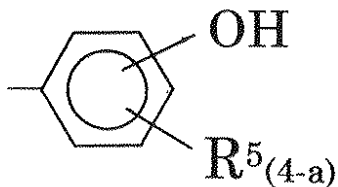
【化10】



30

フェノール基としては一般式：

【化11】



40

で表される基が挙げられる。式中、R<sup>5</sup>は炭素原子数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、aは0～4の整数である。このようなフェノール基として具体的には、2-フェノール基，4-フェノール基，3-メトキシ-4-フェノール基が例示される。Bは炭素原子数2以上の2価有機基であり、アルキレン基，アルキレンオキシアルキレン基，式： $-\text{C}_b\text{H}_{2b}(\text{OC}_c\text{H}_{2c})_x-$ (式中、bおよびcは2～12の数であり、xは1～10の数である。)で表されるアルキレンポリオキシアルキレン基，アシル基が挙げられる。具体的には、アルキレン基としては、メチレン基，エチレン基，プロピレン基，ブチレン基，ペンチレン基，ヘキシレン基，デセン基，ドデセン基，ウンデセン基が例示され、アルキレンオキシアルキレン基としては、メチレンオキシプロピレン基，エチレンオキシエチレン基，エチレンオキシプロピレン基，プロピレンオキシプロピレン

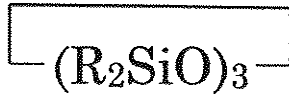
50

ン基が例示され、アルキレンポリオキシアルキレン基としては、プロピレンポリオキシエチレン基、プロピレンポリオキシプロピレン基が例示される。

【0006】

本発明の製造方法に使用される(A)成分のシクロトリシロキサンは、一般式：

【化12】



で示される。上式中、Rは前記と同じである。このようなシクロトリシロキサンとして具体的には、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、1,3,5-トリフェニル-トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5-トリス(トリフルオロプロピル)-トリメチルシクロトリシロキサンが例示される。

【0007】

本発明の製造方法に使用される(B)成分のジシロキサンは、一般式：

$\text{R}_2\text{H Si O Si H R}_2$ で示される。式中、Rは前記と同じである。このようなジシロキサンの具体例としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラエチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンが挙げられる。

【0008】

本発明の製造方法に使用される(C)成分の酸性触媒としては、塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トルフルオロメタンスルホン酸のようなプロトン酸、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタンのようなルイス酸が挙げられる。これらの中でも反応の転化率を向上させるために、塩酸やパーフルオロアルカンスルホン酸等の強酸が好ましく、トルフルオロメタンスルホン酸が特に好ましい。これらの強酸の添加量は、シロキサン結合のランダムな再配列反応やシクロトリシロキサンの単独重合などの副反応を抑制するために、目的とする反応を起こすに足る程度の微量でよい。具体的には、使用する触媒の酸性度や反応系中の水分やシラノール化合物の含有率などによって異なるが、(A)成分と(B)成分との合計重量に対して1,000ppm以下であることが好ましい。トリフルオロメタンスルホン酸の場合は反応混合物の全量に対して10~1,000ppm程度の量で十分である。使用する酸の量が減るほど、その中和のための塩基性化合物、あるいはその水洗のための水の量を減らすことができるので、この点からも必要最小量であることが好ましい。

【0009】

本発明の製造方法に使用される(D)成分のヒドロシリル化反応用触媒はヒドロシリル化反応を促進するための触媒であり、白金系、ロジウム系、パラジウム系等の遷移金属系の触媒；三塩化アルミニウム等のルイス酸；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物；2,2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が例示される。これらの中でも、反応速度および選択性の点から白金系の触媒が好ましく用いられる。かかる白金系の触媒として具体的には、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体、白金担持シリカ、白金担持活性炭素が例示される。

【0010】

本発明の製造方法に使用される(E)成分のエポキシ基と不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンエポキシド、グリシジメタクリレートが挙げられる。フェノール基と不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物としては、例えば、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、オイゲノール、2-プロペニルフェノールが挙げられる。

【0011】

本発明の製造方法では、まず、(A)成分のシクロトリシロキサンと(B)成分のジシロキサンとを(C)成分の酸性触媒存在下で非平衡的に反応させて、一般式： $\text{R}_2\text{H Si O}$ (

10

20

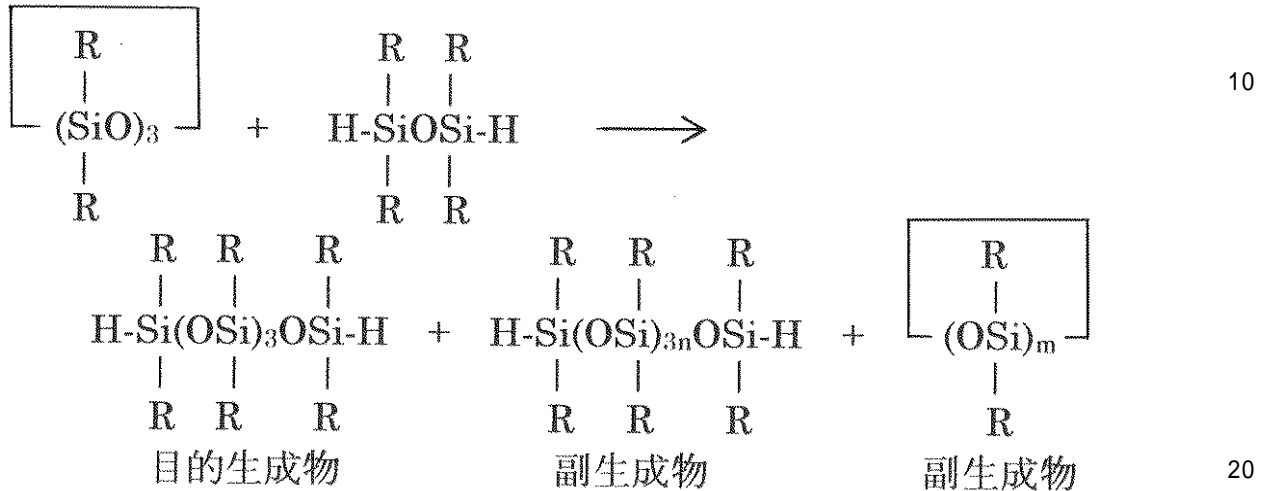
30

40

50

$R_2SiO)_3SiHR_2$ で示される、 $n$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成する。このとき、(A)成分のシクロトリシロキサンに対する(B)成分のジシロキサンの好ましいモル比は0.7~10.0の範囲であり、より好ましくは0.9~5.0の範囲であり、さらに好ましくは0.95~2.00の範囲である。この(A)成分と(B)成分とのモル比は、上記、 $n$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを選択的に得るために重要である。尚、この反応は具体的に次式で示される。

【化13】



上式中、Rは前記と同じであり、nは2以上の整数であり、mは4~20の整数である。そしてこの方法によれば、生成した反応混合物中の、 $n$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンの含有率が、副生成物の主成分である一般式： $R_2HSiO(R_2SiO)_6SiHR_2$ で示される、 $n$ -ジハイドロジェンオルガノオクタシロキサンの含有率の3倍以上である。また、この反応では、水またはシラノール化合物を添加することにより、前記した副生成物の環状および鎖状オリゴシロキサンの生成量を減らすことができる。シラノール化合物としては、各種の環状、鎖状もしくは分岐状のモノシラノール化合物もしくはポリシラノール化合物が有効である。水の添加量は、反応混合物の全量に対して1重量%以下であることが好ましく、また、シラノール化合物の添加量は、その水酸基当量数を水を添加した場合に換算して、反応混合物の全量に対して1重量%以下になるような量であることが好ましい。さらに上記反応は、水およびシラノール化合物以外の極性溶媒を添加することにより、反応速度を著しく向上させることができる。このような極性溶媒としてはプロトン性溶媒があり、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのようなアルコール類；酢酸、プロピオン酸、アクリル酸のようなカルボン酸類が例示され、非プロトン性溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類；さらにはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドが例示される。また、これらの極性溶媒を2種類以上併用することもできる。その添加量は、(A)成分のシクロトリシロキサンの種類、(B)成分のジシロキサンの種類、(C)成分の酸性触媒の種類と添加量、反応系中の水またはシラノール化合物の含有率、使用する極性溶媒の種類などによって異なるが、例えば、アセトニトリルの場合は反応混合物の全量に対して10重量%以下の添加であればよく、通常は1重量%以下の添加で十分な促進効果が見られる。

【0012】

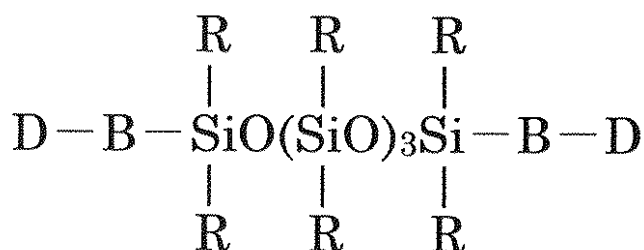
次いで、このようにして得られた、 $n$ -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンに、(D)ヒドロシル化反応用触媒の存在下に、(E)エポキシ基もしくはフェノール基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物を付加反応させることにより、上記一般式で示される、両末端にエポキシ基もしくはフェノール基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンを得ることができる。尚、付加反応時は、(E)成分の有機化合物が上

記オルガノペンタシロキサンに対して当量以上になるように反応させる必要がある。過剰の有機化合物は、反応終了後に減圧下で留去することによって除去すればよい。反応条件は使用される触媒の種類によって異なるが、例えば、白金系触媒を使用した場合には、50～150 で1～6時間の範囲内であることが好ましい。また、本発明の製造方法は、無溶媒または溶媒中で行うことができる。使用できる溶媒としては、ベンゼン，トルエン，キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン，ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン，ジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン，メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル，酢酸ブチル等のエステル系溶媒；四塩化炭素，ジクロロメタン等の塩素化炭化水素系溶媒が例示される。

【0013】

次に、一般式：

【化14】

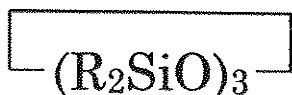


で示される有機官能性オルガノペンタシロキサンの製造方法について説明する。上式中、RおよびBは前記と同じであり、Dはアミノ基，カルボキシル基，ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基である。

【0014】

本発明の製造方法に使用される(A)成分のシクロトリシロキサンは、一般式：

【化15】



で示される。上式中、Rは前記と同じである。このようなシクロトリシロキサンとして具体的には、ヘキサメチルシクロトリシロキサン，ヘキサエチルシクロトリシロキサン，1,3,5-トリフェニル-トリメチルシクロトリシロキサン，1,3,5-トリス(トリフルオロプロピル)-トリメチルシクロトリシロキサンが例示される。

【0015】

本発明の製造方法に使用される(B)成分のジシロキサンは、一般式：

$\text{R}_2\text{HSiOSiHR}_2$ で示される。式中、Rは前記と同じである。このようなジシロキサンの具体例としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン，1,1,3,3-テトラエチルジシロキサン，1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンが挙げられる。

【0016】

本発明の製造方法に使用される(C)成分の酸性触媒としては、塩酸，硫酸，トリフルオロ酢酸，トリフルオロメタンスルホン酸のようなプロトン酸；塩化鉄，塩化アルミニウム，塩化亜鉛，塩化チタンのようなルイス酸が挙げられる。これらの中でも反応の転化率を向上させるために、塩酸やパーフルオロアルカンスルホン酸等の強酸が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸が特に好ましい。これらの強酸の添加量は、シロキサン結合のランダムな再配列反応やシクロトリシロキサンの単独重合などの副反応を抑制するために、目的とする反応を起こすに足る程度の微量でよい。具体的には、使用する触媒の酸性度や反応系中の水分やシラノール化合物の含有率などによって異なるが、(A)成分と(B)成分との合計重量に対して1,000ppm以下であることが好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸の場合は反応混合物の全量に対して10～1,000ppm程度の量で十

10

20

30

40

50



分である。使用する酸の量が減るほど、その中和のための塩基性化合物、あるいはその水洗のための水の量を減らすことができるので、この点からも必要最小量であることが好ましい。

【0017】

本発明の製造方法に使用される(D)成分のヒドロシリル化反応用触媒はヒドロシリル化反応を促進するための触媒であり、白金系、ロジウム系、パラジウム系等の遷移金属系の触媒；三塩化アルミニウム等のルイス酸；過酸化ベンゾイル，過酸化ラウロイル等の有機過酸化物；2,2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が例示される。これらの中でも、反応速度および選択性の点から白金系の触媒が好ましく用いられる。かかる白金系の触媒として具体的には、塩化白金酸，塩化白金酸のアルコール溶液，白金のオレフィン錯体，白金とビニル基含有シロキサンとの錯体，白金担持シリカ，白金担持活性炭素が例示される。

10

【0018】

本発明に使用される(F)成分のトリオルガノシリル基で保護されたアミノ基と不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物としては、例えば、トリメチルシリル基，トリエチルシリル基，フェニルジメチルシリル基もしくはt-ブチルジメチルシリル基で保護されたアリルアミン，メタアリルアミンが挙げられる。トリオルガノシリル基で保護されたカルボキシル基と不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物としては、例えば、トリメチルシリル基，トリエチルシリル基，フェニルジメチルシリル基もしくはt-ブチルジメチルシリル基で保護されたアクリル酸，メタクリル酸，ウンデシレン酸，オクテニレン酸，デカニレン酸が挙げられる。トリオルガノシリル基で保護されたヒドロキシ基と不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物としては、例えば、トリメチルシリル基，トリエチルシリル基，フェニルジメチルシリル基もしくはt-ブチルジメチルシリル基で保護されたアリルアルコール，エチレングリコールモノアリルエーテル，ポリエチレングリコールモノアリルエーテルが挙げられる。トリオルガノシリル基で保護されたフェノール基と不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物としては、例えば、トリメチルシリル基，トリエチルシリル基，フェニルジメチルシリル基もしくはt-ブチルジメチルシリル基で保護された2-アリルフェノール，4-アリルフェノール，オイゲノール，2-プロペニルフェノールが挙げられる。尚、有機官能性基をトリオルガノシリル基で保護する方法は特に限定されないが、例えば、アミノ基，カルボキシル基，ヒドロキシ基またはフェノール基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物に、ヘキサオルガノジシラザンやトリオルガノハロシランを反応させる方法が挙げられる。

20

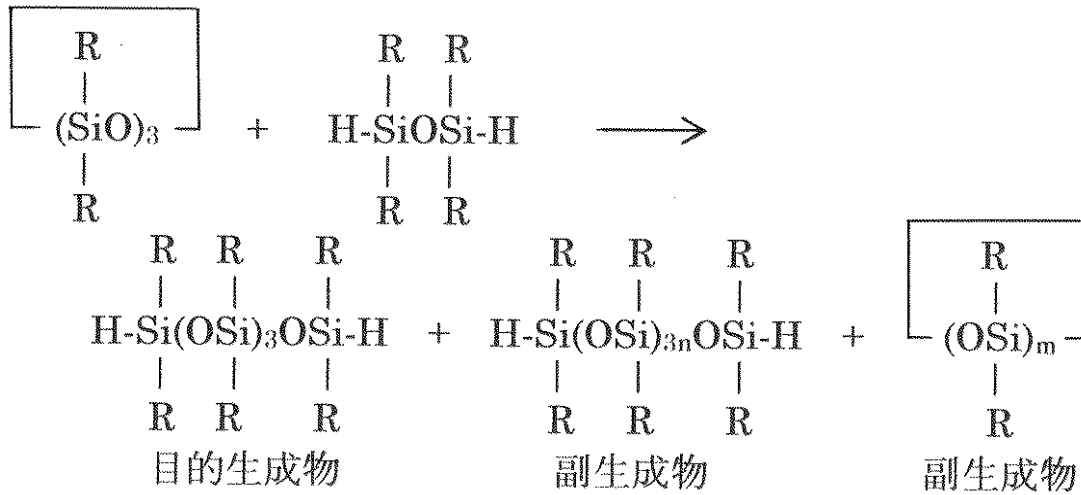
30

【0019】

本発明の製造方法では、まず、(A)成分のシクロトリシロキサンと(B)成分のジシロキサンとを(C)成分の酸性触媒存在下で非平衡的に反応させて、一般式： $R_2HSiO(R_2SiO)_3SiHR_2$ で示される， -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成する。このとき、(A)成分のシクロトリシロキサンに対する(B)成分のジシロキサンの好ましいモル比は0.7~10.0の範囲であり、より好ましくは0.9~5.0の範囲であり、さらに好ましくは0.95~2.00の範囲である。この(A)成分と(B)成分とのモル比は、上記， -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを選択的に得るために重要である。尚、この反応は具体的に次式で示される。

40

【化16】



10

上式中、Rは前記と同じであり、nは2以上の整数であり、mは4～20の整数である。そしてこの方法によれば、生成した反応混合物中の、 $\text{R}_2\text{HSiO}(\text{R}_2\text{SiO})_6\text{SiHR}_2$ で示される、 $\text{R}_2\text{HSiO}(\text{R}_2\text{SiO})_6\text{SiHR}_2$  - ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンの含有率が、副生成物の主成分である一般式： $\text{R}_2\text{HSiO}(\text{R}_2\text{SiO})_6\text{SiHR}_2$ で示される、 $\text{R}_2\text{HSiO}(\text{R}_2\text{SiO})_6\text{SiHR}_2$  - ジハイドロジェンオルガノオクタシロキサンの含有率の3倍以上である。また、この反応では、水またはシラノール化合物を添加することにより、前記した副生成物の環状および鎖状オリゴシロキサンの生成量を減らすことができる。シラノール化合物としては、各種の環状、鎖状もしくは分岐状のモノシラノール化合物もしくはポリシラノール化合物が有効である。水の添加量は、反応混合物の全量に対して1重量%以下であることが好ましく、また、シラノール化合物の添加量は、その水酸基当量数を水を添加した場合に換算して、反応混合物の全量に対して1重量%以下になるような量であることが好ましい。さらに上記反応は、水およびシラノール化合物以外の極性溶媒を添加することにより、反応速度を著しく向上させることができる。このような極性溶媒としてはプロトン性溶媒があり、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのようなアルコール類；酢酸、プロピオン酸、アクリル酸のようなカルボン酸類が例示され、非プロトン性溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類；さらにはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドが例示される。また、これらの極性溶媒を2種類以上併用することもできる。その添加量は、(A)成分のシクロトリシロキサンの種類、(B)成分のジシロキサンの種類、(C)成分の酸性触媒の種類と添加量、反応系中の水またはシラノール化合物の含有率、使用する極性溶媒の種類などによって異なるが、例えば、アセトニトリルの場合は反応混合物の全量に対して10重量%以下の添加であればよく、通常は1重量%以下の添加で十分な促進効果が見られる。

20

30

#### 【0020】

次いで、このようにして得られた、 $\text{R}_2\text{HSiO}(\text{R}_2\text{SiO})_6\text{SiHR}_2$  - ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンに、(D)ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、(F)トリオルガノシリル基で保護されたアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基と、不飽和脂肪族炭化水素基とを有する有機化合物を付加反応させた後、脱トリオルガノシリル化反応させることにより、上記一般式で示される、両末端にアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基またはフェノール基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンを得ることができる。尚、付加反応時には、(F)成分の有機化合物が上記オルガノペンタシロキサンに対して当量以上になるように反応させる必要がある。反応条件は使用される触媒の種類によって異なるが、例えば、白金系触媒を使用した場合には、50～150℃で1～6時間の範囲内であることが好ましい。付加反応後に行われる脱トリオルガノシリル化反応は、保護基であるトリオルガノシリル基を水あるいはアルコールを加えて分解することにより進行するが、反応の容易さおよび反応副生成物の除去の容易さから、過

40

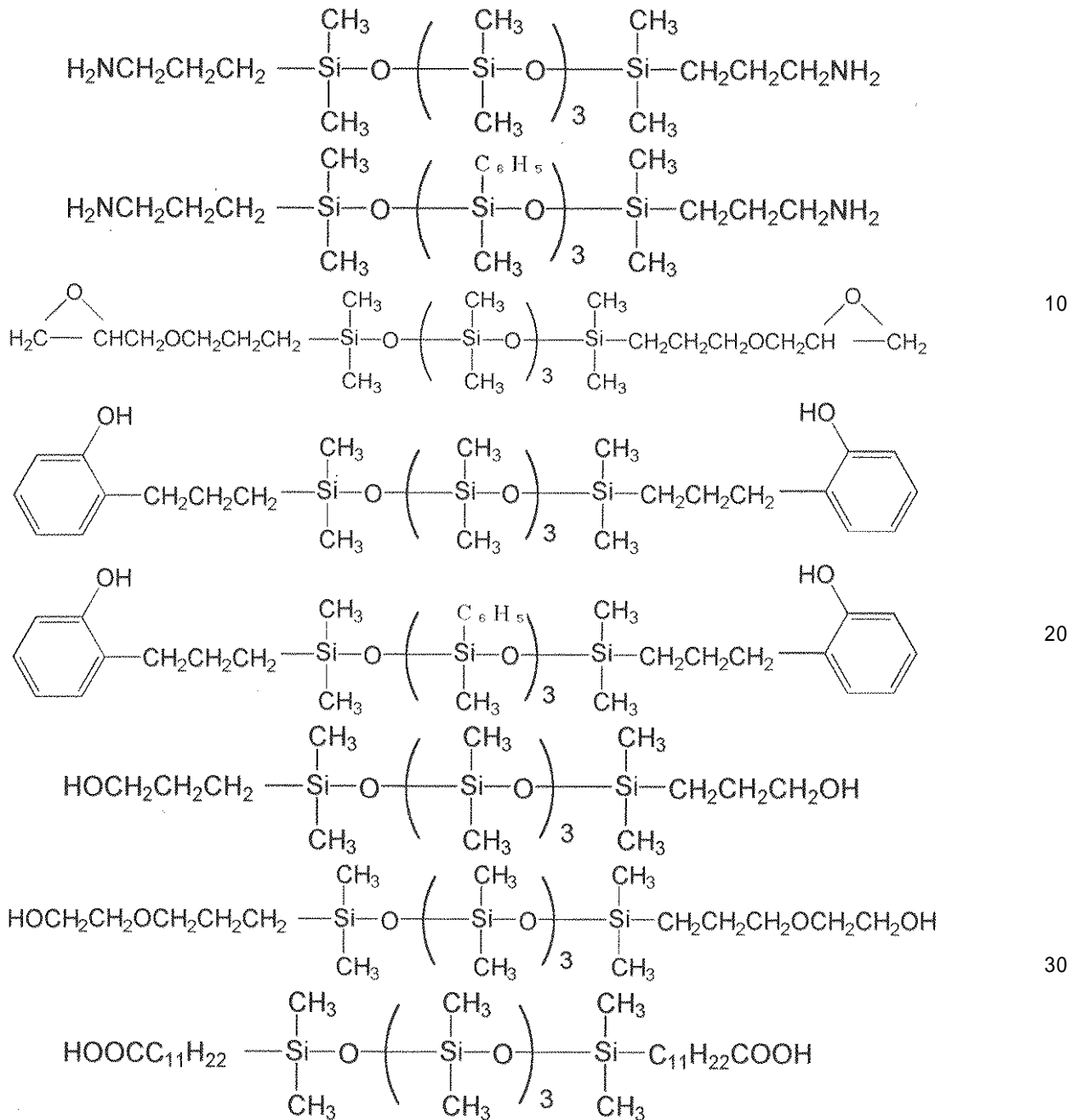
50

剰のアルコールを加えて分解するのが好ましい。この脱トリオルガノシリル化反応は、反応の進行を容易にするために、加熱下で行ったり、弱酸や弱アルカリ触媒の存在下で行うことが好ましい。このようにして脱トリオルガノシリル化反応した後、過剰の有機化合物およびその他の副生成物は、通常、減圧下で留去することによって除去すればよい。また、本発明の製造方法は、無溶媒または溶媒中で行うことができる。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；四塩化炭素、ジクロロメタン等の塩素化炭化水素系溶媒が例示される。

【0021】

以上のような本発明の製造方法は、分子鎖両末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基を有する高純度の有機官能性オルガノペンタシロキサンを効率よく製造することができるという特徴を有する。このような有機官能性オルガノペンタシロキサンとしては、例えば、下記式で示される化合物が例示される。

【化17】



このような本発明の製造方法により得られた有機官能性オルガノペンタシロキサンは、各種有機樹脂の改質剤として有用である。

【 0 0 2 2 】

次に、本発明の有機樹脂改質剤について説明する。

本発明の有機樹脂改質剤は、上記の製造方法により得られた分子鎖両末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびフェノール基からなる群から選択される基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンを主剤とするものである。本発明の有機樹脂改質剤は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂等の熱可塑性樹脂や不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の改質剤として使用することができる。例えば、分子鎖両末端にアミノ基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンは該アミノ基の反応性を利用して、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹

10

20

30

40

50

脂の共重成分として有用である。また、分子鎖両末端にエポキシ基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンはエポキシ樹脂の共重成分として利用され、分子鎖両末端にカルボキシル基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンはポリエチレンテレフタレート樹脂，ポリブチレンテレフタレート樹脂，ポリアミド樹脂の共重成分として利用され、分子鎖両末端にヒドロキシ基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンはポリエチレンテレフタレート樹脂，ポリブチレンテレフタレート樹脂の共重成分として利用され、分子鎖両末端にフェノール基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンはポリカーボネート樹脂の共重成分として利用される。

【0023】

このような本発明の有機樹脂改質剤は、有機樹脂に離型性，撥水性，表面潤滑性，可とう性，接着性等の様々な特性を付与できるという利点を有する。このため、本発明の有機樹脂改質剤は、例えば、成形材料、塗料、コーティング材料等に使用される各種有機樹脂に好適に使用される。

【0024】

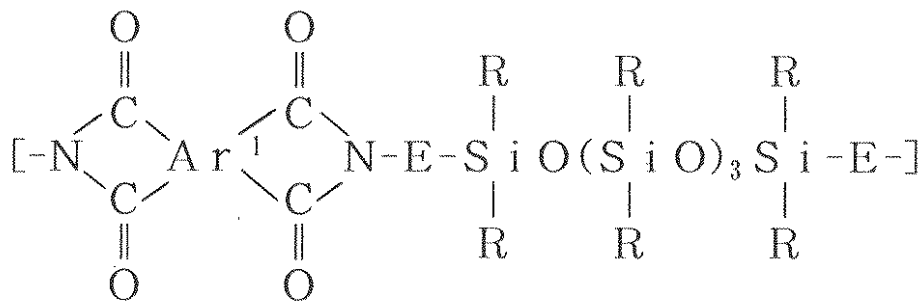
最後に、本発明の有機樹脂について説明する。

本発明の有機樹脂は、上記した本発明の有機樹脂改質剤により改質された有機樹脂であり、該有機樹脂改質剤の主剤である分子鎖両末端にアミノ基，エポキシ基，カルボキシル基，ヒドロキシ基またはフェノール基を有する有機官能性オルガノペンタシロキサンが各種有機樹脂モノマーと反応してシロキサン単位が有機樹脂中に導入された共重合体や、該オルガノペンタシロキサンを単に配合してなる有機樹脂組成物が挙げられる。使用される有機樹脂としては特に限定されないが、ポリエチレン樹脂，ポリプロピレン樹脂，ポリメチルメタクリレート樹脂，ポリ塩化ビニル樹脂，ポリスチレン樹脂，高衝撃ポリスチレン樹脂，ABS樹脂，AS樹脂，ポリエチレンテレフタレート樹脂，ポリブチレンテレフタレート樹脂，ポリアミド樹脂，ポリイミド樹脂，ポリアミドイミド樹脂，ポリアセタール樹脂等の熱可塑性樹脂や不飽和ポリエステル樹脂，アクリル樹脂，フェノール樹脂，ユリア樹脂，メラミン樹脂，エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が例示される。これらの有機樹脂は単独で使用してもよく、また、2種類以上の混合物を使用してもよい。

【0025】

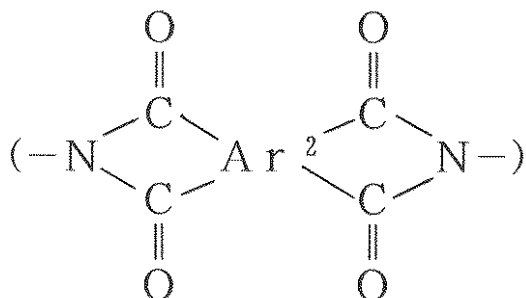
このような本発明の有機樹脂としては、例えば、一般式：

【化18】



で表わされる構成単位0.1～100モル%と一般式：

【化19】



10

20

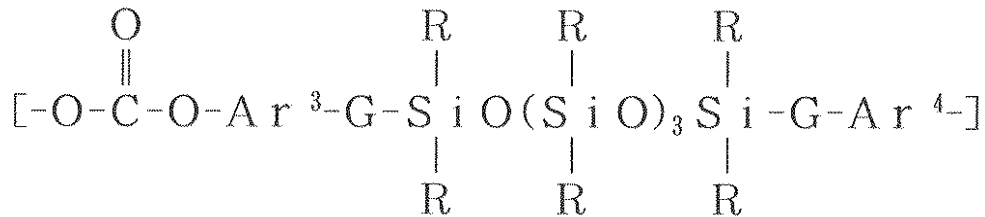
30

40

50

{ 式中、 $Ar^1$ および $Ar^2$ は少なくとも1個の芳香族環を有する4価の有機基であり、Eは式： $-R^1-$ または式： $-R^1-NH-R^1-$ （式中、 $R^1$ は炭素原子数1～10のアルキレン基である。）で示される基であり、Rは前記と同じである。}で表される構成単位99.9～0モル%からなるポリイミド樹脂や、一般式：

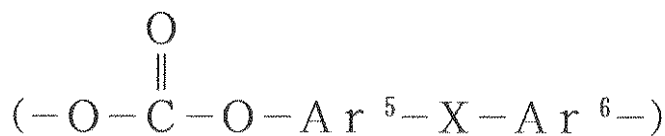
【化20】



10

で表わされる構成単位0.1～100モル%と一般式：

【化21】



{ 式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^5$ および $Ar^6$ は置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基であり、Gは炭素原子数1～10の同種もしくは異種の2価アルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR^2R^3-$ （式中、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子、炭素原子数1～10の置換もしくは非置換のアルキル基または炭素原子数6～12の置換もしくは非置換のアリール基である。）炭素原子数5～11の置換もしくは非置換のシクロアルキリデン基、炭素原子数2～12の置換もしくは非置換のアルキレン基、9,9-フルオレニリデン基、1,8-メタンジイル基、2,8-メタンジイル基、置換もしくは非置換のピラジリデン基および炭素原子数6～24の置換もしくは非置換のアリーレン基からなる群より選択される基であり、Rは前記と同じである。}で表される構成単位99.9～0モル%からなるポリカーボネート樹脂が挙げられる。

20

【0026】

さらに本発明の有機樹脂には、補強性充填剤や各種添加剤を配合することができる。補強性充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスクロス、炭酸カルシウム、マイカ、タルクが例示される。各種添加剤としては、例えば、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料や染料などの着色剤が挙げられる。

30

【0027】

以上のような本発明の有機樹脂は、離型性、撥水性、表面潤滑性、可とう性、接着性等の様々な優れた特性を有するという利点を有する。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

40

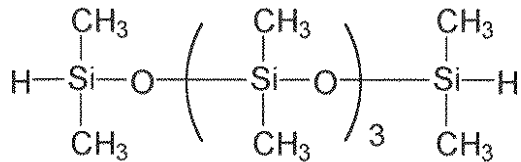
【0029】

【合成例1】

還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、ヘキサメチルシクロトリシロキサン20.0g（0.090モル）、テトラメチルジシロキサン13.3g（0.099モル）、水24μlおよびアセトニトリル0.9gを投入した。次いでこれに、トリフルオロメタンスルホン酸1.5μlを投入して、室温下で9時間攪拌した。アンモニアを吹き込んで中和した後、濾過して無色透明の液体を得た。この液体をNMRスペクトルにより測定したところ、下記の構造式を有する、 $-$ ジヒドロジェンジメチルペンタシロキサンであることが判明した。

【化22】

50



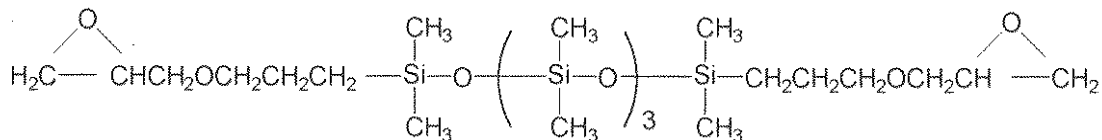
この、 $\gamma$ -ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサン<sup>1</sup>の純度は97%であった。

【0030】

【実施例1】

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、アリルグリシジルエーテル30.4g(0.266mol)および白金-テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として0.0013gとなるように投入した。次いでこれを約80℃に加熱して、合成例1で得られた $\gamma$ -ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサン39.6g(0.111mol)を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、約100℃にて約4時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、2100 $\text{cm}^{-1}$ 付近のSi-H基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次いで減圧下にて低沸成分を除去して、黄褐色透明液体60gを得た。得られた液体をゲル透過クロマトグラフおよびNMRスペクトルにより測定したところ、このものは下記の構造式を有する有機官能性オルガノペンタシロキサン(以下、「有機官能性オルガノペンタシロキサン1」と言う。)であることが判明した。

【化23】



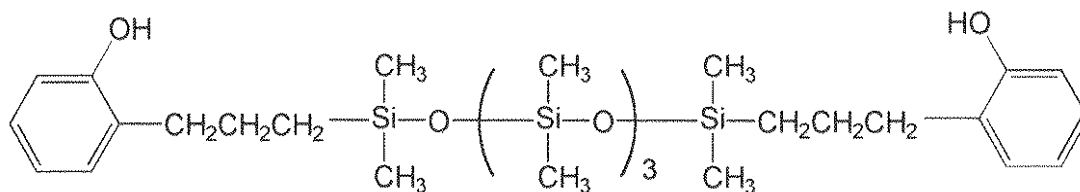
この「有機官能性オルガノペンタシロキサン1」の純度は96%であった。

【0031】

【実施例2】

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、アリルフェノール33.2g(0.247mol)および白金-テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として0.0013gとなるように投入した。次いでこれを約80℃に加熱して、合成例1で得られた $\gamma$ -ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサン36.8g(0.103mol)を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、約100℃にて約4時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、2100 $\text{cm}^{-1}$ 付近のSi-H基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次いで減圧下にて低沸成分を除去して、黄褐色透明液体59gを得た。得られた液体をゲル透過クロマトグラフおよびNMRスペクトルにより測定したところ、このものは下記の構造式を有する有機官能性オルガノペンタシロキサン(以下、「有機官能性オルガノペンタシロキサン2」と言う。)であることが判明した。

【化24】



この「有機官能性オルガノペンタシロキサン2」の純度は96%であった。

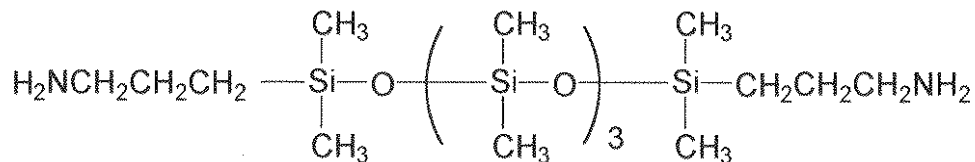
【0032】

【実施例3】

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、トリメチルシリル化

アリルアミン 37.2 g (0.288 モル) および白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として 0.0012 g となるように投入した。次いでこれを約 80 に加熱して、合成例 1 で得られた、 $\gamma$ -ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサン 42.8 g (0.120 モル) を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、約 120 にて約 4 時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、 $2100\text{ cm}^{-1}$  付近の Si-H 基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次に、この反応溶液にメタノール 28.0 g (0.875 モル) を加えて約 70 にて 1 時間加熱攪拌した後、減圧下で低沸成分を除去して、黄褐色透明液体 52 g を得た。得られた液体をゲル透過クロマトグラフおよび NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記の構造式を有する有機官能性オルガノペンタシロキサン (以下、「有機官能性オルガノペンタシロキサン 3」と言う。) であることが判明した。  
【化 25】

10



この「有機官能性オルガノペンタシロキサン 3」の純度は 96% であった。

【0033】

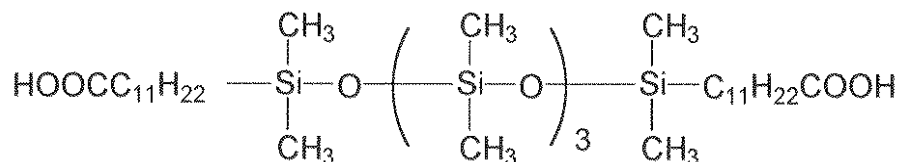
【実施例 4】

20

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた 4 つ口フラスコに、トリメチルシリル化ウンデシレン酸 43.1 g (0.168 モル) および白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として 0.0010 g となるようにそれぞれ投入した。次いでこれを約 80 に加熱して、合成例 1 で得られた、 $\gamma$ -ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサン 25.0 g (0.070 モル) を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 にて 5 時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、 $2100\text{ cm}^{-1}$  付近の Si-H 基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次に、この反応溶液にメタノール 16.1 g (0.503 モル) を加えて 50 にて 3 時間加熱攪拌した後、減圧下で低沸成分を除去して、黄褐色透明液体 50 g を得た。得られた液体を GPC による分子量分布測定および、NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記の構造式を有する有機官能性オルガノペンタシロキサン (以下、「有機官能性オルガノペンタシロキサン 4」と言う。) であることが判明した。

30

【化 26】



この「有機官能性オルガノペンタシロキサン 4」の純度は 94% であった。

40

【0034】

【実施例 5】

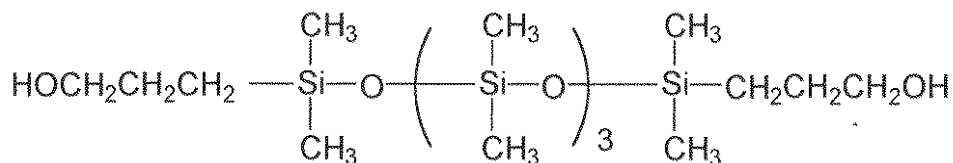
窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた 4 つ口フラスコに、トリメチルシリル化アリルアルコール 31.3 g (0.240 モル) および白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として 0.0012 g となるようにそれぞれ投入した。次いでこれを約 80 に加熱して、合成例 1 で得られた、 $\gamma$ -ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサン 35.7 g (0.100 モル) を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 にて 5 時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $2100\text{ cm}^{-1}$  付近の Si-H 基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次に、この反応溶液にメタノール 23.0 g (0.719 モル

50



) および酢酸 2 g を加えて約 50 °C にて約 1 時間加熱攪拌した後、減圧下で低沸成分を除去して、黄褐色透明液体 4.2 g を得た。得られた液体をゲル透過クロマトグラフおよび NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記の構造式を有する有機官能性オルガノペンタシロキサン (以下、「有機官能性オルガノペンタシロキサン 5」と言う。) であることが判明した。

【化 27】



10

この「有機官能性オルガノペンタシロキサン 5」の純度は 96% であった。

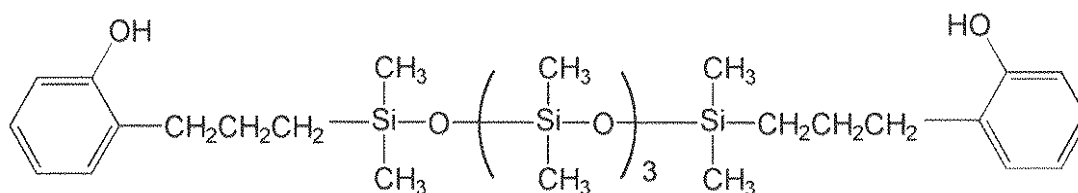
【0035】

【実施例 6】

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた 4 つ口フラスコに、トリメチルシリル化アリルフェノール 51.0 g (0.247 mol) および白金-テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として 0.0013 g となるように投入した。次いでこれを約 80 °C に加熱して、合成例 1 で得られた、 $\gamma$ -ジヒドロジェンジメチルペンタシロキサン 36.8 g (0.103 mol) を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、約 100 °C にて約 4 時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、 $2100\text{ cm}^{-1}$  付近の Si-H 基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次に、この反応溶液にメタノール 23.7 g (0.741 mol) および酢酸 2 g を加えて約 50 °C にて約 1 時間加熱攪拌した後、減圧下で低沸成分を除去して、黄褐色透明液体 5.7 g を得た。得られた液体をゲル透過クロマトグラフおよび NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記の構造式を有する有機官能性オルガノペンタシロキサン (以下、「有機官能性オルガノペンタシロキサン 6」と言う。) であることが判明した。

20

【化 28】



30

この「有機官能性オルガノペンタシロキサン 6」の純度は 96% であった。

【0036】

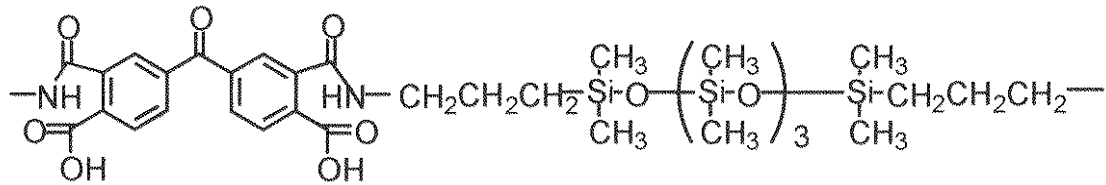
【実施例 7】

窒素気流下、攪拌機、滴下ポート、温度計を備えた 500 ml の 4 つ口フラスコに、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物 16.11 g を仕込み、乾燥した N-メチルピロリドン 120 g を加えて溶解した。次いで室温下、乾燥した実施例 3 で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサン 3」3.71 g を滴下した。滴下終了後、室温下で 1 時間攪拌した。次いでこれに、2,2-ビス(2-ジアミノフェノキシフェニル)プロパン 17.29 g を乾燥した N-メチルピロリドン 80 g に溶解したものを、氷冷下で徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷下で 1 時間攪拌し、さらに室温下で 4 時間攪拌を行って、下記構造式 (a) および (b) で表される構成単位からなるシリコン含有ポリアミック酸の N-メチルピロリドン溶液を得た。

40

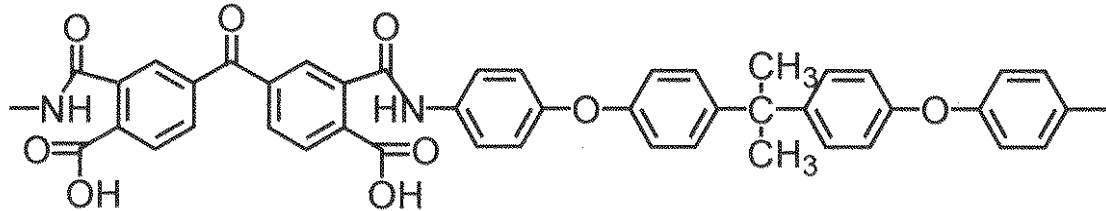
構造式 (a) :

【化 29】



構造式 ( b ) :

【化 3 0】



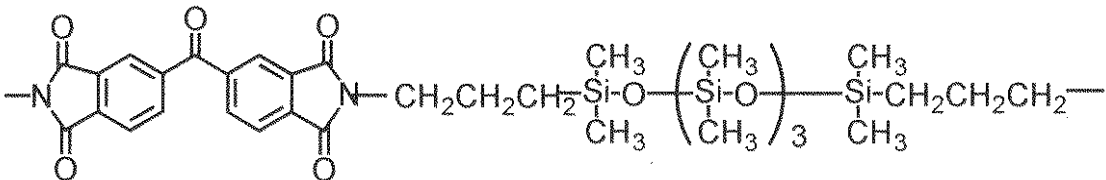
10

上記構造式 ( a ) で表される構成単位 : 構造式 ( b ) で表される構成単位の共重合比 (モル%) は 16 : 84 であった。このようにして得られたシリコン含有ポリアミック酸の N - メチルピロリドン溶液中の固有粘度を測定したところ、0.46 dl / g であった。次に、上記で得られたシリコン含有ポリアミック酸の N - メチルピロリドン溶液をテフロン基板上に塗布し、窒素気流下で 100 から 180 まで徐々に加熱してフィルムを作成した。次いでこのフィルムをテフロン板からはがしてガラス支持台上に移し、窒素気流下で 200 から 300 まで徐々に加熱して、下記構造式 ( 1 ) および ( 2 ) で表される構成単位からなるフィルム状のシリコン含有ポリイミド樹脂を得た。

20

構造式 ( 1 ) :

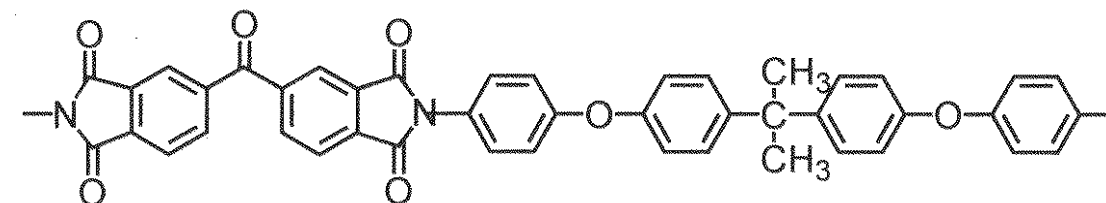
【化 3 1】



30

構造式 ( 2 ) :

【化 3 2】



上記構造式 ( 1 ) で表される構成単位 : 構造式 ( 2 ) で表される構成単位の共重合比 (モル比) は 16 : 84 であった。

40

このようにして得られたフィルム状のシリコン含有ポリイミド樹脂の外観を目視および光学顕微鏡にて観察した。また、接触角計を用いて、水に対する接触角を測定した。さらに、上記で得られたフィルム状のシリコン含有ポリイミド樹脂を 2 枚の鉄板間に挟み、加熱プレスを用いて 300 から 350 で加熱圧着した。このようにして作成した接着体を引張り試験機を用いて剥がし、その接着強度を測定した。また、引張り試験機を用いて 10 枚のフィルムについて引張り強度を測定して、そのバラツキを算出した。ここで、測定数値の分散度が 95 % 以上の場合にはバラツキ無しとし、95 % に満たない場合にはバラツキ有りとした。これらの結果を表 1 に示した。

【0037】

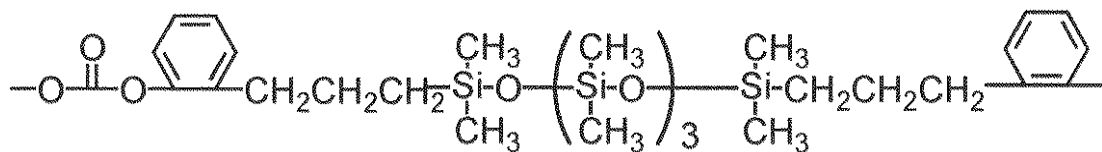
50

## 【実施例 8】

水酸化ナトリウム 40.0 g を水 1370 ml に溶解し、これを 20 に保ちながら、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン 214.5 g, 実施例 2 で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサン 2」37.8 g, ハイドロサルファイト 0.46 g を溶解した。さらにこれに塩化メチレン 910 ml を加えて攪はんしながら、p - t - ブチルフェノール 4.51 g を添加し、次いでホスゲン 108.8 g を 60 分間かけて吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、激しく攪はんして反応溶液を乳化させ、さらに 0.46 g のトリエチルアミンを加えて約 1 時間攪はんを続けて重合させた。得られた重合溶液を水相と有機相に分離して、有機相をリン酸で中和した後、洗液の pH が中性となるまで水洗を繰り返した。次いで、この有機相に大過剰のイソプロピルアルコールを加えて反応重合物を沈殿させた。この沈殿物をろ過した後、乾燥して白色粉末 250 g を得た。このようにして得られた白色粉末を  $C^{13}$  - NMR スペクトルおよび  $Si^{29}$  - NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記構造式 (3) で表される単位 6 モル% と下記構造式 (4) で表される単位 94 モル% からなるシリコン含有ポリカーボネート樹脂であることが判明した。

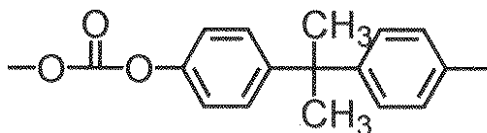
構造式 (3) :

【化 3 3】



構造式 (4) :

【化 3 4】



このようにして得られた粉末状のシリコン含有ポリカーボネート樹脂を 120 にて 4 時間乾燥した後、射出成形機にて成形して、引張り試験用成形片を得た。この成形片の水に対する接触角および引張り強度のバラツキを、実施例 7 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示した。

【0038】

【実施例 9】

水酸化ナトリウム 40.0 g を水 1370 ml に溶解し、これを 20 に保ちながら、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン 214.5 g, 実施例 6 で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサン 6」37.8 g, ハイドロサルファイト 0.46 g を溶解した。さらにこれに塩化メチレン 910 ml を加えて攪はんしながら、p - t - ブチルフェノール 4.51 g を添加し、次いでホスゲン 108.8 g を 60 分間かけて吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、激しく攪はんして反応溶液を乳化させ、さらに 0.46 g のトリエチルアミンを加えて約 1 時間攪はんを続けて重合させた。得られた重合溶液を水相と有機相に分離して、有機相をリン酸で中和した後、洗液の pH が中性となるまで水洗を繰り返した。次いで、この有機相に大過剰のイソプロピルアルコールを加えて反応重合物を沈殿させた。この沈殿物をろ過した後、乾燥して白色粉末 245 g を得た。このようにして得られた白色粉末を  $C^{13}$  - NMR スペクトルおよび  $Si^{29}$  - NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記構造式 (3) で表される単位 6 モル% と下記構造式 (4) で表される単位 94 モル% からなるシリコン含有ポリカーボネート樹脂であることが判明した。

構造式 (3) :

10

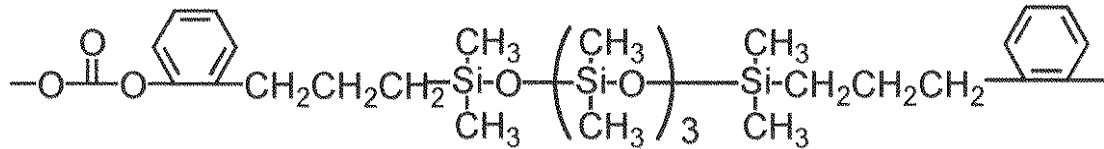
20

30

40

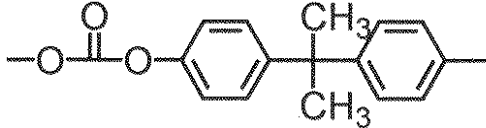
50

## 【化35】



構造式(4) :

## 【化36】



10

このようにして得られた粉末状のシリコーン含有ポリカーボネート樹脂を120℃にて4時間乾燥した後、射出成形機にて成形して、引張り試験用成形片を得た。この成形片の水に対する接触角および引張り強度のバラツキを、実施例7と同様にして測定した。これらの結果を表2に示した。

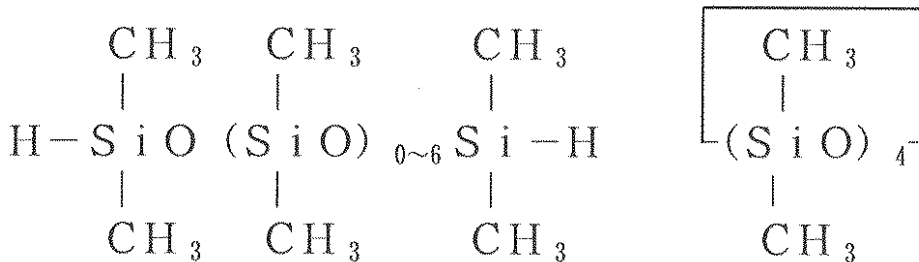
## 【0039】

## 【比較例1】

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、テトラメチルジシロキサン37.6g(0.28モル)、オクタメチルテトラシロキサン62.4g(0.21モル)およびトリフルオロメタンスルホン酸を1000ppmとなるようにそれぞれ投入し、これらを60℃にて8時間加熱攪拌した。攪拌終了後、アンモニア通気により中和して過することにより、無色透明の液体94gを得た。この液体をNMRスペクトルにより測定したところ、このものは下記式で表されるオルガノシロキサンの混合物であることが判明した。

20

## 【化37】



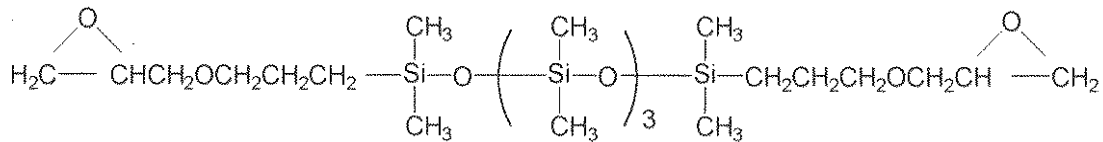
30

この混合物中に含まれる、 $\text{---Si(CH}_3)_2\text{---}$ ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサンの含有率は、ガスクロマトグラフィー測定により15%であった。

次に、窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、アリルグリシジルエーテル30.4g(0.266モル)および白金-テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として0.0013gとなるように投入した。次いでこれを約80℃に加熱して、上記で得られたオルガノシロキサンの混合物39.6g(0.111モル)を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、約100℃にて約4時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、 $2100\text{ cm}^{-1}$ 付近のSi-H基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次いで減圧下にて低沸成分を除去して、黄褐色透明液体60gを得た。得られた液体をNMRスペクトルにより測定したところ、このものは下記式で示される「有機官能性オルガノペンタシロキサン1」の含有率が15%である有機官能性オルガノシロキサンの混合物であることが判明した。

40

## 【化38】

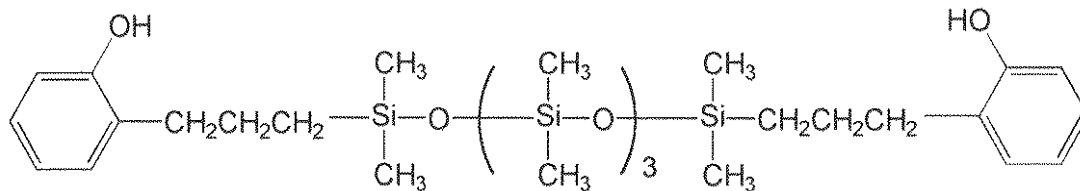


【0040】

【比較例2】

窒素気流下、還流管，温度計，攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、アリルフェノール 33.22 g (0.248 モル) および白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として 0.0013 g となるように投入した。次いでこれを約 80 に加熱して、比較例 1 で得られた， - ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサンの含有率が 15 % であるオルガノシロキサンの混合物 36.78 g (0.103 モル) を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、約 100 にて約 4 時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、2100 cm<sup>-1</sup> 付近の Si-H 基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次いで減圧下にて低沸成分を除去して、淡黄色透明液体 59 g を得た。得られた液体を NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記式で示される「有機官能性オルガノペンタシロキサン 2」の含有率が 15 % である有機官能性オルガノシロキサンの混合物であることが判明した。

【化39】

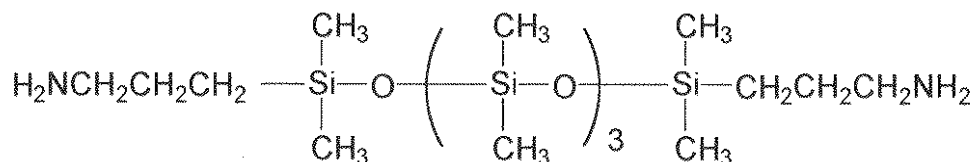


【0041】

【比較例3】

窒素気流下、還流管，温度計，攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、1,3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 37.28 g (0.150 モル)、オクタメチルテトラシロキサン 33.38 g (0.113 モル) および水酸化カリウムを 300 ppm となるようにそれぞれ投入して、140 にて 6 時間加熱攪拌した。さらにこれに酢酸を投入して中和した後、ろ過して淡黄色透明液体 67 g を得た。得られた液体を NMR スペクトルにより測定したところ、このものは下記式で示される「有機官能性オルガノペンタシロキサン 3」の含有率が 8 % である有機官能性オルガノシロキサンの混合物であることが判明した。

【化40】



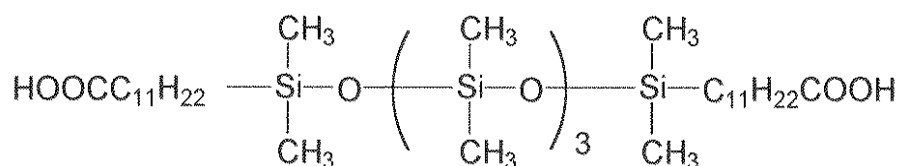
【0042】

【比較例4】

窒素気流下、還流管，温度計，攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、トリメチルシリル化ウンデシレン酸 43.1 g (0.168 モル) および白金 - テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として 0.0012 g となるようにそれぞれ投入した。次いでこれを約 80 に加熱して、比較例 1 で得られた， - ジハイドロジェンジメチルペンタシロキサンの含有率が 15 % であるオルガノシロキサンの混合物 24.98 g (0.070 モル) を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 にて 5 時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、2100 cm<sup>-1</sup> 付近の S

i H基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次に、反応溶液にメタノール16.1g(0.503モル)を加えて50℃にて3時間加熱攪拌した後、減圧下で低沸成分を除去して、黄褐色透明液体50gを得た。得られた液体をNMRスペクトルにより測定したところ、このものは下記式で示される「有機官能性オルガノペンタシロキサン4」の含有率が14%である有機官能性オルガノシロキサン混合物であることが判明した。

【化41】



10

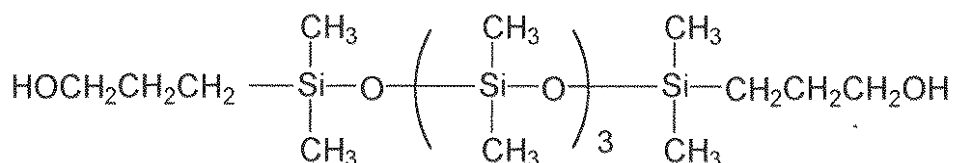
【0043】

【比較例5】

窒素気流下、還流管、温度計、攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、トリメチルシリル化アリルアルコール31.3g(0.240モル)および白金-テトラメチルジビニルジシロキサン錯体を白金金属量として0.0012gとなるようにそれぞれ投入した。次いでこれを約80℃に加熱して、比較例1で得られた、 $\gamma$ -ジヒドロジェンジメチルペンタシロキサンの含有率が15%であるオルガノシロキサンの混合物35.7g(0.100モル)を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃にて5時間加熱攪拌した。ここで試料を採取して赤外吸収スペクトルにより測定したところ、 $2100\text{ cm}^{-1}$ 付近のSi-H基の特性吸収が消失しており、これにより反応が完結していることを確認した。次に、反応溶液にメタノール23.0g(0.719モル)および酢酸2gを加えて、約50℃にて約1時間加熱攪拌した後、減圧下で低沸成分を除去して、淡黄色透明液体42gを得た。得られた液体をNMRスペクトルにより測定したところ、このものは下記式で示される「有機官能性オルガノペンタシロキサン5」の含有率が15%である有機官能性オルガノシロキサンの混合物であることが判明した。

20

【化42】



30

【0044】

【比較例6】

実施例7において、実施例3で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサン3」の代わりに、比較例3で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサンの混合物」を用いた以外は実施例7と同様にして、シリコン含有ポリアミック酸のN-メチルピロリドン溶液を得た。そしてこれをテフロン基板上に塗布し、窒素気流下で100℃から180℃まで徐々に加熱してフィルムを作成した。次いでこのフィルムをテフロン板からはがしてガラス支持台上に移し、窒素気流下で200℃から300℃まで徐々に加熱して、フィルム状のシリコン含有ポリイミド樹脂を得た。このようにして得られたフィルム状のシリコン含有ポリイミド樹脂について外観、水に対する接触角、接着強度および引張り強度のバラツキを実施例7と同様にして測定した。これらの結果を表1に示した。

40

【0045】

【比較例7】

実施例8において、実施例2で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサン2」の代わりに比較例2で得られた「有機官能性オルガノペンタシロキサンの混合物」を用いた以外は実施例8と同様にして白色粉末状のシリコン含有ポリカーボネート樹脂230gを得た。得られた粉末状のシリコン含有ポリカーボネート樹脂を120℃にて4時間乾燥

50

した後、射出成形機にて成形して、引張り試験用成形片を得た。この成形片の水に対する接触角および引張り強度のバラツキを、実施例 8 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	外観	接触角(度)	接着強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	引張り強度の バラツキ
実施例 7	ボイドの発生 無し	105	100	バラツキ無し
比較例 6	ボイドの発生 有り	105	80	バラツキ有り

10

【 0 0 4 7 】

【表 2】

	接触角(度)	引張り強度のバラツキ
実施例 8	105	バラツキ無し
実施例 9	105	バラツキ無し
比較例 7	104	バラツキ有り

20

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本発明の製造方法は、分子鎖両末端にアミノ基，エポキシ基，カルボキシル基，ヒドロキシ基もしくはフェノール基を有する高純度の有機官能性オルガノペンタシロキサンを効率よく製造することができるという特徴を有する。そしてこの製造方法により得られた有機官能性オルガノペンタシロキサンは有機樹脂改質剤として有用であり、このオルガノペンタシロキサンにより改質された有機樹脂は成形加工性，機械特性，接着性に優れるという特徴を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は実施例 1 で製造した「有機官能性オルガノペンタシロキサン 1」の赤外吸収スペクトルチャートである。

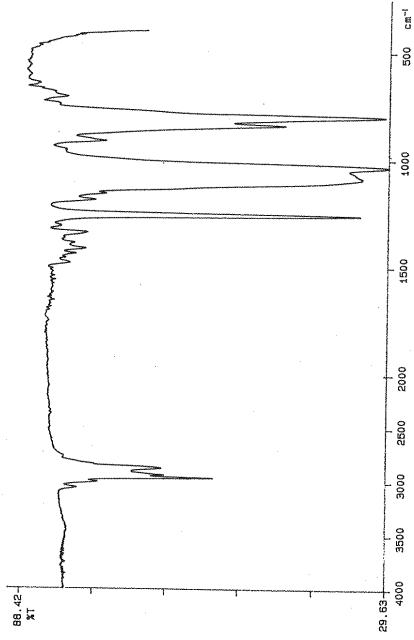
【図 2】 図 2 は実施例 2 で製造した「有機官能性オルガノペンタシロキサン 2」の赤外吸収スペクトルチャートである。

【図 3】 図 3 は実施例 3 で製造した「有機官能性オルガノペンタシロキサン 3」の赤外吸収スペクトルチャートである。

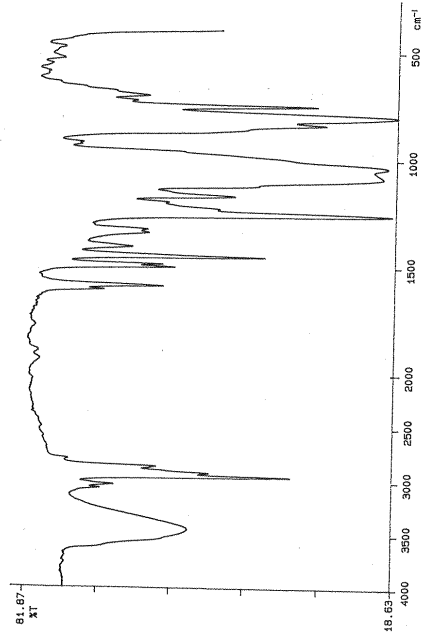
40

【図 4】 図 4 は実施例 4 で製造した「有機官能性オルガノペンタシロキサン 4」の赤外吸収スペクトルチャートである。

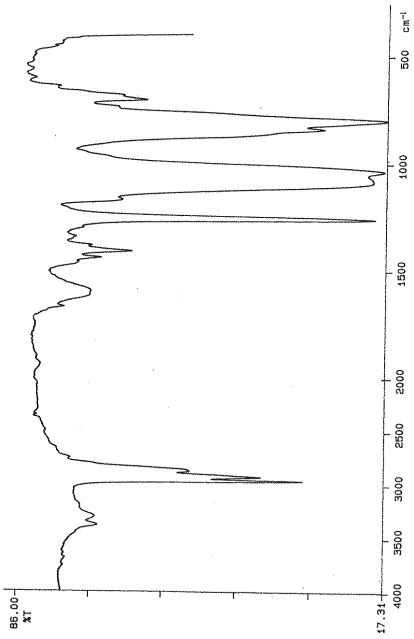
【 1】



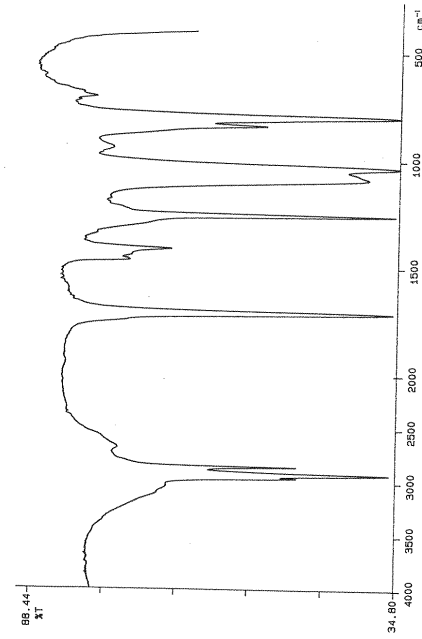
【 2】



【 3】



【 4】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 G 77/448 (2006.01) C 0 8 G 77/448  
C 0 8 G 77/455 (2006.01) C 0 8 G 77/455  
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 森田 好次  
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特開昭63-243139(JP,A)  
特開平02-069528(JP,A)  
特開平02-049793(JP,A)  
特開平02-306980(JP,A)  
特開平04-036321(JP,A)  
特開平03-079626(JP,A)  
Catalytic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in presence of 1,1,3,3-tetramethylidisiloxane, J. GENERAL CHEM. USSR, 1973年, Vol.43, P.1265-1269

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/08  
C07F 7/10  
C07F 7/18  
C07B 61/00  
C08G 64/00  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)  
CASREACT(STN)