

(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2009-292979

(P2009-292979A)

(43) 公開日 平成21年12月17日(2009.12.17)

| (51) Int.Cl.                 | F I             | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| <b>CO8G 73/10</b> (2006.01)  | CO8G 73/10      | 4H049       |
| <b>CO7F 7/18</b> (2006.01)   | CO7F 7/18 C SPY | 4J043       |
| <b>CO8F 299/02</b> (2006.01) | CO8F 299/02     | 4J127       |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 34 頁)

|           |                              |          |  |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-149941 (P2008-149941) | (71) 出願人 | 000004628<br>株式会社日本触媒<br>大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (22) 出願日  | 平成20年6月6日(2008.6.6)          | (74) 代理人 | 100086586<br>弁理士 安富 康男                       |
|           |                              | (74) 代理人 | 100112025<br>弁理士 玉井 敬憲                       |
|           |                              | (72) 発明者 | 杉岡 卓央<br>大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社<br>日本触媒内        |
|           |                              | Fターム(参考) | 4H049 VN01 VP10 VQ79 VR22 VR42<br>VU12 VW02  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサン化合物、及び、これを含有する硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】

機械強度等の基本的性能を十分なものとしながら耐熱性や耐溶剤性等の特性が顕著に向上されたものであり、高温環境下においても各種物性の低下が低い硬化物を形成できる硬化性組成物として、特に、パワーモジュール用絶縁材料、アセンブリ用接着剤、航空/宇宙産業用接着剤等に好適に使用することができるシロキサン化合物、及び、このようなシロキサン化合物を含有する硬化性組成物を提供する。

【解決手段】

イミド結合及びシロキサン結合を有するシロキサン化合物(I)であって、上記シロキサン化合物(I)は、分子骨格中及び分子末端にイミド結合を有することを特徴とするシロキサン化合物(I)である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

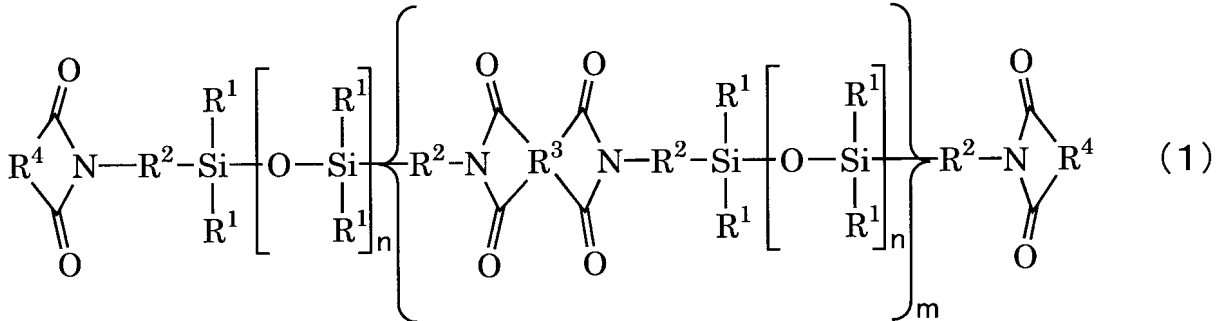
## 【請求項 1】

イミド結合及びシロキサン結合を有するシロキサン化合物 ( I ) であって、  
該シロキサン化合物 ( I ) は、分子骨格中及び分子末端にイミド結合を有することを特徴とするシロキサン化合物 ( I ) 。

## 【請求項 2】

前記シロキサン化合物 ( I ) は、下記式 ( 1 ) ；

## 【化 1】



10

( 式中、 $R^1$  は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基を表す。 $R^2$  は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を表す。 $R^3$  は、同一若しくは異なって、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を有する骨格を表す。 $R^4$  は、同一若しくは異なって、重合性不飽和結合、又は、重合性不飽和結合を有する複素環及び / 又は脂環の構造を表し、置換基があってもよい。 $m$  及び  $n$  は、同一若しくは異なって、1 ~ 200 の整数である。 ) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のシロキサン化合物 ( I ) 。

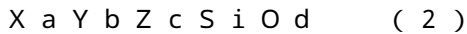
20

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のシロキサン化合物 ( I ) を含有する硬化性組成物であって、  
該硬化性組成物は、更に架橋剤を含有することを特徴とする硬化性組成物。

## 【請求項 4】

前記架橋剤は、下記平均組成式 ( 2 ) ；



30

( 式中、 $X$  は、同一若しくは異なって、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格を表す。 $Y$  は、同一若しくは異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子及び  $OR$  基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を表す。 $R$  は、同一若しくは異なって、アルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族残基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を表し、置換基があってもよい。 $Z$  は、同一若しくは異なって、イミド結合を有さない有機基を表す。 $a$  は、0 でない 3 以下の数であり、 $b$  は、0 又は 3 未満の数であり、 $c$  は、0 又は 3 未満の数であり、 $d$  は、0 でない 2 未満の数であり、 $a + b + c + 2d = 4$  である。 $X$  と  $Z$  は、モル比率が 5 / 95 ~ 50 / 50 である。 ) で表されるシラン化合物 ( A ) であることを特徴とする請求項 3 に記載の硬化性組成物。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シロキサン化合物、及び、シロキサン化合物を含有する硬化性組成物に関する。より詳しくは、パワーモジュール用絶縁材料用途、アセンブリ用接着剤用途、航空 / 宇宙産業用接着剤用途等として有用なシロキサン化合物、シロキサン化合物を含有する硬化性組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シロキサン化合物とは、 $Si - O$  結合 ( シロキサン結合 ) を少なくとも 1 個有する化合物であり、ポリシロキサン ( 通称シリコーン ) やポリシルセスキオキサン等が含まれ、従来

50

から、各種工業製品の原料として広く使用されている。そして昨今では、シロキサン結合に起因する特性から、様々な用途へ適用されている。例えば、パワーモジュール用絶縁材料用途、アセンブリ用接着剤用途、航空/宇宙産業用接着剤用途が挙げられる。このような用途においては、使用される樹脂等の種々の特性を改善又は向上すべく、現在試行錯誤が重ねられており、シロキサン結合に起因する特性を発揮することができるシロキサン化合物もまた、これらの用途への利用が検討されている。

#### 【0003】

従来のシロキサン化合物に関し、ウレタン結合を介して、マレイミド基とアルコキシシリル基を有することを特徴とする新規化合物（例えば、特許文献1参照。）、イミド基を含有するシラン類（例えば、特許文献2参照。）、有機吸収化合物としてトリエトキシシリルプロピル-1,8-ナフタルイミド（例えば、特許文献3参照。）、ポリナジックイミドシロキサン前駆体（例えば、特許文献4参照。）、表面にアンモニウム陽イオンを持つロッド状ポリシロキサン（例えば、特許文献5参照。）、層状ポリアミノアルキルシロキサン複合体（例えば、特許文献6参照。）等が開発されている。しかしながら、各種性能に優れ、実装用途のように開発が強く要望されている分野等においても好適に用いることができるように、耐熱性等において、更に十分な性能を発揮することができるものとするための工夫の余地があった。

10

#### 【0004】

パワーモジュール用絶縁材料用途、アセンブリ用接着剤用途、航空/宇宙産業用接着剤用途においては、製品の高性能化に加えて、過酷な条件下での使用に耐える材料が求められている。このため、上記用途に適用するために機械物性に優れ、耐熱性、耐溶剤性が向上されたプラスチック材料が切望されている。

20

#### 【0005】

従来このような分野ではエポキシ系材料が一般的に用いられているが、例えば200以上の高温下で長時間放置すると、重量低下が著しくかつ機械的強度の低下も認められ、耐熱性の向上が求められている。高耐熱性材料としてはポリイミド等のエンブラ材料も挙げられるが、ハンドリング性が低くエポキシと同様の作業性を求めるのは困難であり、フレキシブル基板等に使用法は限られる。したがって、重量低下を抑制し、耐熱性、耐溶剤性を向上し、優れた作業性を達成し、種々の用途において使用できるものとするのが望まれている。

30

また有機無機ハイブリッド材料として、各種ポリシロキサン/ポリシルセスキオキサン又はナノコンポジット材料等も挙げられるが、総じて耐熱性の向上が不充分であったり、優れた耐熱性を示しても使用の際に貴金属触媒の添加が必要であるため高価となり、大量消費用途等には不向きであった（例えば、特許文献7参照。）。

【特許文献1】特開2002-69084号公報（第2、7頁）

【特許文献2】特開昭63-146891号公報（第1、9頁）

【特許文献3】特表2003-502449号公報（第2頁）

【特許文献4】特開平9-279034号公報（第5頁）

【特許文献5】特開2006-45392号公報（第2、7頁）

【特許文献6】特開2005-120333号公報（第2、3、12頁）

40

【特許文献7】特開2006-73950号公報（第2-4、7頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、機械物性を十分に優れたものとしながら耐熱性や耐溶剤性等の特性が顕著に向上されたものであり、高温環境下においても各種物性の低下が低い硬化物を形成できる硬化性組成物として、特に、パワーモジュール用絶縁材料、アセンブリ用接着剤、航空/宇宙産業用接着剤等に好適に使用することができるシロキサン化合物、及び、このようなシロキサン化合物を含有する硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者等は、上述した特性を発揮することができるシロキサン化合物（I）について種々検討したところ、シロキサン化合物（I）がイミド結合を有するものとする、機械強度等の基本的性能を十分なものとしながら優れた耐熱性を発揮することができることを見いだした。また、上記シロキサン化合物（I）が分子骨格中及び分子末端にイミド結合を有するものとする、上記基本的性能を十分なものとしながら、耐熱性や耐溶剤性等の特性を更に顕著なものとしことができ、当該シロキサン化合物（I）を含有する硬化性組成物は、高温環境下においても各種物性の低下が低い硬化物を形成することができることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達した

10

## 【0008】

すなわち本発明は、イミド結合及びシロキサン結合を有するシロキサン化合物（I）であって、上記シロキサン化合物（I）は、分子骨格中及び分子末端にイミド結合を有することを特徴とするシロキサン化合物（I）である。

本発明はまた、上述したシロキサン化合物（I）を含有する硬化性組成物であって、上記硬化性組成物は、更に架橋剤を含有する硬化性組成物でもある。

20

以下に本発明を詳述する。

## 【0009】

本発明のシロキサン化合物（I）は、分子骨格中及び分子末端にイミド結合を有するものである。

本発明のシロキサン化合物（I）がこのように特定のイミド結合を有する形態とすることにより、本発明のシロキサン化合物（I）を含有する硬化性組成物は、機械強度等の基本的性能を十分なものとしながら耐熱性や耐溶剤性等の特性が顕著に向上されたものとなり、高温環境下においても各種物性が低下しにくい硬化物を形成することができる。これは、シロキサン化合物（I）が分子骨格中のイミド結合又は分子末端のイミド結合のいずれか一方のみを有するのではなく、これらの両方を有するところに本発明の本質的な特徴があり、これにより上記２種類のイミド結合が相乗的に作用して顕著に優れた効果が発揮されると考えられる。

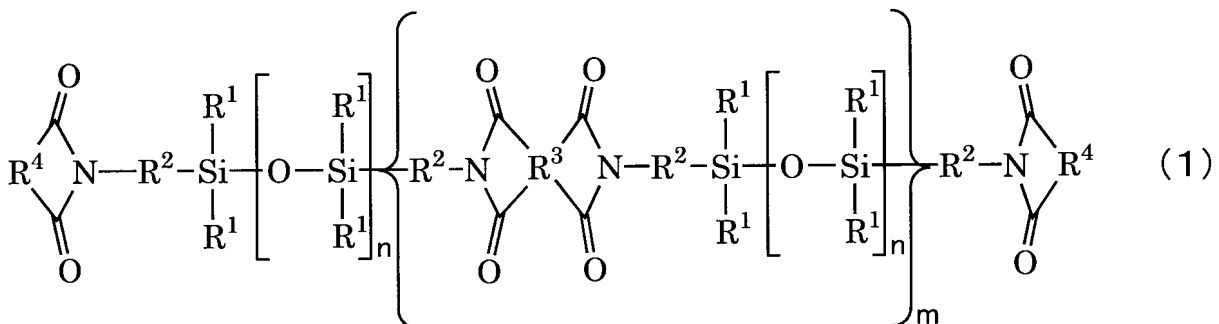
30

## 【0010】

上記シロキサン化合物（I）は、下記式（1）；

## 【0011】

## 【化1】



40

## 【0012】

（式中、 $R^1$  は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基を表す。 $R^2$  は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基を表す。 $R^3$  は、同一若しくは異なって、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造

50

を有する骨格を表す。R<sup>4</sup>は、同一若しくは異なって、重合性不飽和結合、又は、重合性不飽和結合を有する複素環及び/又は脂環の構造を表し、置換基があってもよい。m及びnは、同一若しくは異なって、1~200の整数である。)で表されることが好ましい。これにより、機械強度等の基本的性能を十分なものとしながら耐熱性や耐溶剤性等の特性を更に向上されたものとすることができる。

【0013】

上記R<sup>1</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基であることが好ましい。上記R<sup>2</sup>は、炭素数2~6の2価の炭化水素基であることが好ましい。より好ましくは、メチレン基又はフェニル基である。

【0014】

上記R<sup>3</sup>は、芳香環を有する骨格であることがより好ましい。上記骨格は、ケイ素原子、酸素原子を含むものであってもよい。具体的には、後述するアミック酸構造を導入する反応における酸無水物から誘導された骨格であることが好ましい。より好ましくは、後述する芳香環を有する骨格を有する酸無水物から誘導された骨格である。

上記R<sup>4</sup>は、重合性不飽和結合であることがより好ましい。更に好ましくは、炭素-炭素二重結合を有するものである。

具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸、テトラヒドロ無水フタル酸、フェニルエチニル無水フタル酸から誘導された結合であることが好ましい。言い替えれば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸、テトラヒドロ無水フタル酸及びフェニルエチニル無水フタル酸からなる群より選択される少なくとも1種から誘導された結合であることが好ましい。特に好ましくは、無水マレイン酸から誘導された結合である。

【0015】

上記「酸無水物から誘導された骨格」、「無水マレイン酸から誘導された結合」とは、原料として酸無水物を用いた場合に形成される骨格又は無水マレイン酸を用いた場合に形成される結合に限られるわけではなく、本発明の技術分野において構造として酸無水物から誘導された骨格又は無水マレイン酸から誘導された結合と同じ構造であると認められるものであればよい。なお、無水マレイン酸以外の化合物についても同様である。

上記シロキサン化合物(I)は、上記R<sup>4</sup>における不飽和結合に起因して反応性である。上記nは、1~30であることが好ましい。より好ましくは、1~20であり、更に好ましくは、1~12である。nが12を超えると、耐薬品性及び接着部との密着性が低下するおそれがある。

【0016】

上記シロキサン化合物(I)は、重量平均分子量が1000~40000であることが好ましい。より好ましくは、2000~4000である。

上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography; GPC)により測定することができる。

例えば、以下の測定条件が好ましい。

使用カラム: Shodex GF-7MHQ (商品名、昭和電工社製) 2本

溶離液: DMF (ジメチルホルムアミド)

流速: 0.6 ml/min.

カラム温度: 40

標準物質: ポリスチレン

検出器: RI (示差屈折率) 検出器

打ち込み量: 0.5 wt% 溶液で10 µL

【0017】

本発明のシロキサン化合物(I)は、例えばアミノ基を含有するシロキサン化合物にアミック酸構造を導入する反応とイミド結合を有する有機骨格を形成する反応とにより製造することができる。

10

20

30

40

50

上記アミック酸構造を導入する反応は、例えば、アミノ基を含有するシロキサン化合物への酸無水物の開環付加反応である。イミド結合を有する有機骨格を形成する反応は、前記導入されたアミック酸構造から脱水反応によりイミド結合を形成させる反応である。

上記アミック酸構造を導入する反応と、イミド結合を有する有機骨格を形成する反応は、例えば、個別の工程として行う形態であってもよく、同一系内で、連続して順次行う形態であってもよい（実質、所定条件において、2つの反応が時系列的に同時に進むことを含む）。

上記アミック酸構造を導入する反応は、水分濃度としては、酸無水物の有水化により目的化合物の収率が低下するため、溶剤及び反応装置はよく乾燥しておき、反応中は乾燥窒素ガスを流通させる方法が好ましい。溶剤の乾燥は、モレキュラーシーブ、無水硫酸マグネシウム、無水塩化カルシウム等の公知公用の脱水剤を用いてもよいし、反応前に蒸留をかける等してもよい。

上記アミノ基を含有するシロキサン化合物としては、両末端にアミノ基を含有するシロキサン化合物が好ましく、例えば、アミノアルキル基両末端型ジアルキルシロキサンオリゴマーが挙げられる。具体的には、例えば、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  -ビス(3-アミノプロピル)ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。これらは単独でもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。

#### 【0018】

上記アミノ基を含有するシロキサン化合物と併用して、公知公用の芳香族ジアミンを用いてもかまわない。

上記芳香族ジアミンとしては、例えば3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、4,4'-メチレンジ-o-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレン-ジアミン、p-フェニレン-ジアミン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメトキシ-ベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノ-シクロヘキシル)メタン、ビス(p-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-メチル-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノ-ペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノ-ペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノ-ナフタレン、2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-ビス(-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノ-トルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレン-ジアミン、p-キシリレン-ジアミン、2,6-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0019】

上記酸無水物としては、芳香環を有する骨格、複素環を有する骨格、脂環を有する骨格を有する、酸無水物が好ましい。言い換えれば、芳香環を有する骨格を有する酸無水物、複

10

20

30

40

50

素環を有する骨格を有する酸無水物、又は、脂環を有する骨格を有する酸無水物が好ましい。

【0020】

上記芳香環を有する骨格を有する酸無水物としては、例えば3,3'-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3,4-3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、ピロメリット酸2無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸2無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸2無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸2無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸2無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸2無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸2無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸2無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸2無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸2無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸2無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸2無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸2無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸2無水物、2,3,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸2無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸2無水物、2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸2無水物、2,3,3'',4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸2無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-プロパン2無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン2無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル2無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン2無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン2無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン2無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン2無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン2無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸2無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸2無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸2無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸2無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸2無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸2無水物、フェナンスレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸2無水物、4,4'-オキシジフタル酸2無水物等が例示される。

【0021】

上記複素環を有する骨格を有する酸無水物としては、例えばピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸2無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸2無水物等が例示される。

上記脂環を有する骨格を有する酸無水物としては、例えばシクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸2無水物等が例示される。

中でも、芳香環を有する骨格を有する酸無水物であることが好ましい。

これらの酸無水物は単独でもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0022】

上記アミック酸構造を導入する反応の反応温度としては、室温~100 であることが好ましい。より好ましくは、40~90 である。室温付近でも充分反応は進行するが、反応生成物によっては反応中に析出して反応系の攪拌が不可能になる場合があるため、室温よりも高めで反応する方が好ましい。上記工程の圧力としては、常温であっても加圧下であっても減圧下であってもかまわない。反応時間としては、反応温度、反応組成によって変わるが、2~48時間程度が好適である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 3 】

上記イミド結合を有する有機骨格を形成する反応は、反応温度が 80 ~ 300 であることが好ましい。より好ましくは、100 ~ 200 であり、更に好ましくは、100 ~ 150 であり、副生物として水が生じるので、水、溶媒の共沸温度以上で保持することである。反応圧力としては、常温であっても加圧下であっても減圧下であってもかまわない。

また反応触媒としては、閉環触媒としてピリジン、トリエチルアミン、イミダゾール、ジアザピシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の公知公用のアミン、硫酸、パラトルエンスルホン酸、リン酸、ポリリン酸、リンタングステン酸などのプロトン酸、又は、トルエン、キシレン等の水と共沸する溶剤を添加することが望ましい。

反応時間としては、反応温度、反応組成によって変わるが、2 ~ 48 時間程度が好適である。

10

## 【 0 0 2 4 】

本発明はまた、上述したシロキサン化合物 ( I ) を含有する硬化性組成物であって、上記硬化性組成物は、更に架橋剤を含有する硬化性組成物でもある。

上記架橋剤は、本発明の技術分野において架橋剤と認められるものであればよい。

本発明の硬化性組成物は、上述したシロキサン化合物 ( I ) を含有し、更に架橋剤を含有することにより、硬化性組成物の基本性能を十分なものとしながら、耐熱性が顕著に優れたものとなる。

なお、本発明の硬化性組成物におけるシロキサン化合物 ( I ) の好ましい形態は、上述した本発明のシロキサン化合物 ( I ) の好ましい形態と同様である。

20

## 【 0 0 2 5 】

本発明の硬化性組成物における架橋剤としては、好ましくは、シロキサン化合物 ( I ) における重合性不飽和結合と反応し得る基を有するシラン化合物であることが好ましい。さらに、好ましいシラン化合物は、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基とを有するシラン化合物である。

また、上記各形態においてシラン化合物が、シロキサン結合からなる主鎖骨格 ( ポリシロキサン骨格 ) を有するものであることが好ましい。

該シラン化合物においては、主鎖骨格を構成する少なくとも 1 つのケイ素原子に、イミド結合またはイミド結合を有する有機骨格と、重合性不飽和結合反応し得る基または重合性不飽和結合反応し得る基を有する有機骨格が結合していることがさらに好ましい。イミド結合またはイミド結合を有する有機骨格が結合するケイ素原子と、重合性不飽和結合反応し得る基または重合性不飽和結合反応し得る基を有する有機骨格が結合しているケイ素原子は同一であっても異なってもよい。

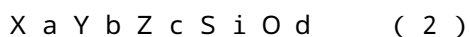
30

また、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基とが一つの有機骨格 ( 有機骨格 ( X ) ) に含まれる形態が好ましい。

したがって、特に好ましいシラン化合物の一つの形態は、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基とを有する有機骨格 ( X ) を有するシラン化合物であって、該シラン化合物が、シロキサン結合からなる主鎖骨格 ( ポリシロキサン骨格 ) を有し、該主鎖骨格を構成する少なくとも 1 つのケイ素原子に、有機骨格 ( X ) が結合してなる形態である。

40

架橋剤として好ましいシラン化合物は、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基とを有するシラン化合物であれば、他の結合基の種類やシラン化合物の組成を限定されるものではないが、本発明の硬化性組成物における上記架橋剤としては、下記平均組成式 ( 2 ) ;



( 式中、X は、同一若しくは異なって、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格を表す。Y は、同一若しくは異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子及び OR 基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を表す。R は、同一若しくは異なって、アルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族残基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を表し、置換基があってもよい。Z は、同一若しくは異なって、イミド

50

結合を有さない有機基を表す。aは、0でない3以下の数であり、bは、0又は3未満の数であり、cは、0又は3未満の数であり、dは、0でない2未満の数であり、 $a + b + c + 2d = 4$ である。XとZは、モル比率が5/95～50/50である。)で表されるシラン化合物(A)であることが好ましい。

ここで、上記Xの係数aは、 $0 < a < 3$ の数である。Yの係数bは、 $0 < b < 3$ の数である。Zの係数cは、 $0 < c < 3$ の数である。Oの係数dは、 $0 < d < 2$ である。

#### 【0026】

上述したように、耐熱性等を付与するためには本発明のシロキサン化合物(I)を架橋剤と併用することが好ましいが、中でも上記シラン化合物(A)を架橋剤として用いることが好適である。すなわち、硬化性組成物における上記架橋剤を上記シラン化合物(A)とすることにより、得られる硬化物はシリコーン樹脂骨格中にイミド構造が導入され、かつシラン化合物(A)によりT型シロキサン構造が導入されるため、耐熱性が更に向上したものとなる。また、従来のシリコーンと比較して、更に広範囲で過酷な温度環境下でも使用が可能となる。

上記T型シロキサン構造とは、珪素原子の結合形態として3つがSi-O結合で、1つがSi-Cの形態の分枝構造を意味する。

#### 【0027】

なお、上記シラン化合物(A)は、ラジカル重合で架橋反応が進む架橋剤であるので、ラジカル重合開始剤が必要である。すなわち、本発明の硬化性組成物は、架橋剤が上記シラン化合物(A)である場合は、ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

上記ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物及び有機アゾ化合物が好ましく用いられる。

上記有機過酸化物としては、具体的には、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロキサノンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド等の如きケトンパーオキシド；キュメンヒドロパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド等の如きヒドロパーオキシド；ターシャリーブチルパーオキシオクトエート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の如きパーオキシエステル；1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、トリス-(ターシャリーブチルパーオキシ)トリアジン等の如きジアルキルパーオキシド；イソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の如きジアシルパーオキシド；1,1-ジ-ターシャリーブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-(ターシャリーブチルパーオキシ)-ブタン等の如きパーオキシケタール；ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート等の如きパーカーボネート等をあげることができる。また、上記有機アゾ化合物としては、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスカルボンアミド等のアゾビスアルカノニトリルをあげることができる。これらのラジカル重合開始剤は、1種で用いてもよく2種以上を併用することもできる。

#### 【0028】

これらのラジカル重合開始剤の使用量は、上記シラン化合物(A)100質量%に対して0.05～15質量%、好ましくは0.1～10質量%、特に好ましくは0.2～5質量%程度の量である。

上記ラジカル重合開始剤に、コバルト、マンガン、鉄、銅、その他の重金属のオクチル酸塩あるいはナフテン酸塩の如き多価金属の有機酸塩及び必要ならばジメチルアニリン、ジメチルパラトルイジン等の如き第3級アミン等の重合促進剤やヒドロキノン、ナフトエキノン、ターシャリーブチルカテコール、p-ベンゾキノン、ブチレーテッドヒドロキシルエン、ニトロキシドラジカル類等の重合禁止剤等を少量加えることも反応速度の制御、ポットライフの改善のため好ましく実施しうる。

#### 【0029】

上記シラン化合物(A)は、ケイ素原子にイミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る

基を有する有機骨格 (X) が少なくとも 1 個結合してなる構成単位 (以下、構成単位 (i) とも言う。) とシロキサン結合とを有するものである。例えば、シロキサン骨格、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格 (X)、構成単位 (i) 等の構造を適宜選択し、各種ポリマーに対して高い相溶性を示すものとする事により、該ポリマーに容易に耐熱性等を付与することができる。耐熱性等を付与されたポリマーは、高温環境下においても各種物性の低下が低い硬化物を形成できる。

#### 【0030】

上記シラン化合物 (A) において、「イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格 (X)」とは、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基とを必須とするものであればよいが、例えばイミド構造と炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を含む構造、イミド構造と 2 級アミノ基を含む構造、イミド構造と 3 級アミノ基を含む構造等が好ましい。中でもイミド構造と炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を含む構造が耐熱性、耐溶剤性に優れる点でより好ましい。

上記重合性不飽和結合と反応し得る基は、上記シラン化合物 (A) が架橋剤として作用する為に、シロキサン化合物 (I) の重合性不飽和結合と反応するために必須である反応基である。上記重合性不飽和結合と反応し得る基が、好ましくは、重合性不飽和結合である。

上記シラン化合物 (A) において、上記イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格 (X) が占める割合としては、シラン化合物 (A) に含まれるケイ素原子 100 モルに対して、100 ~ 5 モルであることが好ましい。

より好ましくは 10 モル以上であり、さらに好ましくは 15 モル以上であり、特に好ましくは 20 モル以上である。

#### 【0031】

上記イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格 (X) が結合したケイ素原子には、有機骨格 (X) と、少なくとも 1 個の酸素原子が結合しており、該酸素原子を介してシロキサン結合を形成している。すなわち、有機骨格 (X) が結合したケイ素原子には、有機骨格 (X) と、酸素原子と、場合によりその他の骨格とが結合しており、有機骨格 (X) と酸素原子とその他の骨格の結合数の合計が 4 である。

#### 【0032】

上記シラン化合物 (A) は、シロキサン骨格 (主鎖骨格とも言う。) を有するものであることが好ましい。このようなシロキサン骨格としては、シロキサン結合を必須とするものであればよく、該シロキサン骨格の構造としては、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。上記シラン化合物 (A) において、シロキサン骨格の占める割合としては、シラン化合物 (A) 100 質量% 中、80 ~ 10 質量% であることが好ましい。より好ましくは、70 ~ 15 質量% であり、更に好ましくは、50 ~ 20 質量% である。

#### 【0033】

上記シラン化合物 (A) は、上述の構成であれば特に限定されないが、好適な実施形態としては、(1) シロキサン結合と、イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基とを有するシラン化合物であって、該シラン化合物は、シロキサン結合 (ポリシロキサン結合) を必須とする主鎖骨格を有し、イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造が主鎖骨格に結合した構造を有する形態、(2) ケイ素原子に、イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格が少なくとも 1 個結合してなり、且つ、上記ケイ素原子に酸素原子が少なくとも 1 個結合してなる、構成単位を必須とし、該構成単位の上記ケイ素原子が酸素原子を介してシロキサン骨格を形成してなる形態、(3) シロキサン結合からなる主鎖骨格と、イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格からなるシラン化合物であって、該主鎖骨格の少なくとも一部のケイ素原子が該有機骨格と結合してなる構成単位を必須単位として含有する形態、(4) シロキサン結合と、イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格からなるシラン化合物であって、該シラン化合物は、ポリシロキサン結合を必須とする主鎖骨格を有し、イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基とを含む有機骨格が主鎖骨格中の少なくとも 1 個のケ

10

20

30

40

50

イ素原子に結合してなる形態等が挙げられる。

【0034】

上記好適な実施形態(1)において、「イミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造が主鎖骨格に結合した構造」とは、上記イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造(イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格)の少なくとも1つがシラン化合物(A)の主鎖骨格(シロキサン骨格)に結合した構造であればよい。すなわち、上記イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造を主鎖骨格以外に有する構造であればよい。具体的には、上記シラン化合物(A)はイミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造を側鎖に有する形態が好適である。この場合、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造が「鎖」の形態となった繰り返し単位を有するものに限られず、側鎖として1つ以上含まれればよい。

10

【0035】

上記好適な実施形態(2)において、「ケイ素原子に、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格が少なくとも1個結合してなり、且つ、前記ケイ素原子に酸素原子が少なくとも1個結合してなる、構成単位」は、下記一般式(3)：

【0036】

【化2】



20

【0037】

(式中、Xは、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格を表す。sは、1~3の整数であり、2tは、1~3の整数である。s+2t=4である。)で表されることが好ましい。

【0038】

上記平均組成式(2)において、Yとしては、水酸基、OR基であることが好ましい。より好ましくは、OR基であり、更に好ましくは、Rが炭素数1~8のアルキル基であるOR基である。また、Zとしては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等の芳香族残基、及び、不飽和脂肪族残基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらは置換基があってもよい。より好ましくは、置換基があってもよい、炭素数1~8のアルキル基若しくはアリール基、又は、アラルキル基等の芳香族残基である。

30

【0039】

上記イミド結合を有さない有機基(Z)としては、好ましくは、アルキル基；アリール基、アラルキル基等の芳香族残基；不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、これらは置換基があってもよい。中でも、長鎖の有機基であることがより好ましい。具体的には、炭素数4以上の有機基であることがさらに好ましく、炭素数4以上のアルキル基であることが特に好ましい。これにより、硬化成型体が脆くなり難く、機械的強度に優れるものとすることができる。具体例としては、ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル等が好ましい。特に好ましくは、ヘキシルである。

40

硬化成型体が脆くなり難く機械的強度に優れるものとするためには、上記シラン化合物(A)において、有機基(Z)が占める割合としては、シラン化合物(A)に含まれるケイ素原子100モルに対して、5~95モルであることが好ましい。より好ましくは10モル以上であり、さらに好ましくは20モル以上であり、特に好ましくは50モル以上である。

硬化成型体が脆くなり難く機械的強度に優れるものとし、且つ架橋剤としての架橋効果の両方に優れる点から、シラン化合物(A)における、有機骨格(X)と有機基(Z)の合計モル量に対する、有機骨格(X)の含有モル量が、5モル%~95モル%であることが好ましい。さらに好ましくは10モル%~90モル%である。より好ましくは、15モル

50

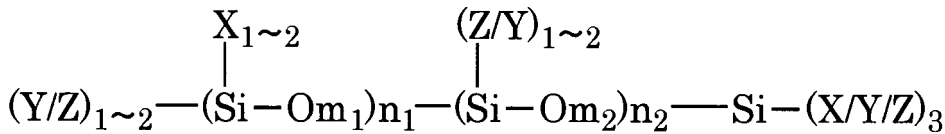
%以上、特に好ましくは、20モル%以上である。

【0040】

上記シラン化合物(A)は、例えば、

【0041】

【化3】



【0042】

(式中、X、Y及びZは、同一若しくは異なって、上述と同様である。 $n_1$ 及び $n_2$ は、重合度を示し、 $n_1$ は、0でない正の整数であり、 $n_2$ は、0又は正の整数である。)で示される。なお、Y/Z-は、Y又はZが結合していることを表し、 $X_{1\sim 2}$ -は、Xが1又は2個結合していることを表し、 $(Z/Y)_{1\sim 2}$ -は、Z又はYが1個結合するか、Z又はYが2個結合するか、Z及びYが1個ずつ、合計2個結合することを表す。Si-(X/Y/Z)<sub>3</sub>は、X、Y及びZから選ばれる任意の3種がケイ素原子に結合していることを示す。上記式において、Si-Om<sub>1</sub>とSi-Om<sub>2</sub>は、Si-Om<sub>1</sub>とSi-Om<sub>2</sub>の結合順序を規定するものではなく、例えば、Si-Om<sub>1</sub>とSi-Om<sub>2</sub>が交互又はランダムに共縮合している形態、Si-Om<sub>1</sub>からなるポリシロキサンとSi-Om<sub>2</sub>のポリシロキサンが結合している形態等が好適であり、縮合構造は任意である。

【0043】

上記シラン化合物(A)としては、上記平均組成式(2)で表すことができるが、該シラン化合物(A)のシロキサン骨格(シロキサン結合を必須とする主鎖骨格)は、(SiO<sub>m</sub>)<sub>n</sub>と表すこともできる。(SiO<sub>m</sub>)<sub>n</sub>以外の構造は、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格(イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を必須とする構造)X、水素原子、水酸基等のY、イミド結合を含まない有機基Zであり、これらは主鎖骨格のケイ素原子に結合することとなる。X、Y及びZは、「鎖」の形態となった繰り返し単位に含まれてもよく、含まれていなくてもよい。例えば、Xは、側鎖として1分子に1つ以上含まれていればよい。上記(SiO<sub>m</sub>)<sub>n</sub>において、nは、重合度を表すが、該重合度は、主鎖骨格の重合度を表し、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格(X)は、必ずしもn個存在していなくてもよい。言い換えれば、(SiO<sub>m</sub>)<sub>n</sub>の1つの単位に必ずしも1つのイミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格(X)が存在していなくてもよい。また、イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格(X)は、1分子中に1つ以上含まれていればよいが、複数含まれる場合、上述したように、1つのケイ素原子に2以上のイミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格が結合していてもよい。

【0044】

上記主鎖骨格(SiO<sub>m</sub>)<sub>n</sub>において、mは、1.0以上2.0未満の数であることが好ましい。より好ましくは、m=1.5~1.8である。特に好ましくは、m=1.5である。また、上記主鎖骨格(SiO<sub>m1</sub>)<sub>n1</sub>及び(SiO<sub>m2</sub>)<sub>n2</sub>において、(n<sub>1</sub>+1)/(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+1)の範囲が、上記平均組成式(2)におけるaの好ましい範囲と同様であることが好ましい。更に、上記式中の(X/Y/Z)<sub>3</sub>に結合しているSi原子、及び、(SiO<sub>m1</sub>)中のSi原子に結合するXの個数は1個であることが好ましい。上記nは、重合度を表し、1~5000であることが好ましい。より好ましくは、1~2000であり、更に好ましくは、1~1000であり、特に好ましくは、1~200である。

上記nが2である場合のシラン化合物(A)としては、ケイ素原子にイミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格(X)が少なくとも1個結合してなる構成単位(構成単位(i))が2つ含まれる形態と、該構成単位(i)が1つしか含まれない形態が挙げられる。具体的には、

10

20

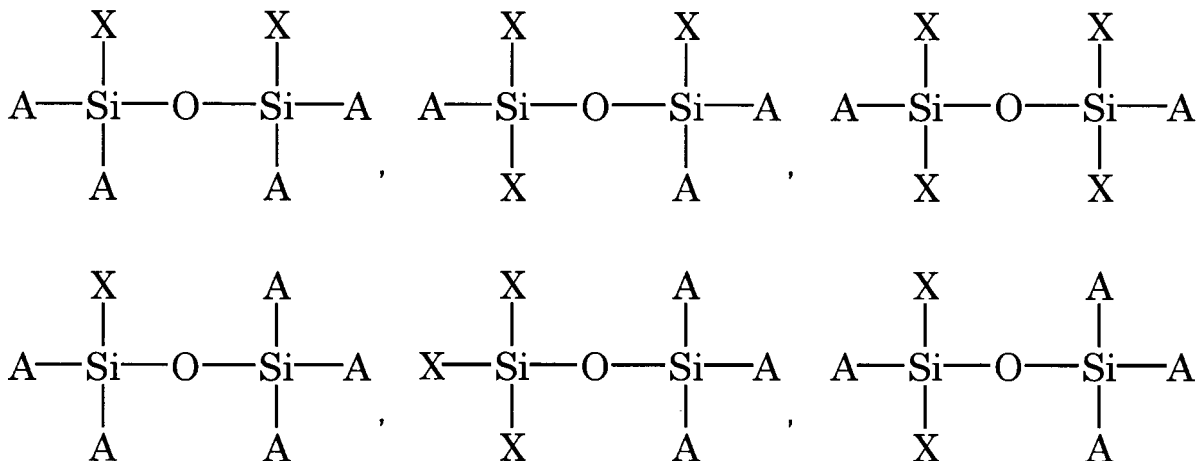
30

40

50

【 0 0 4 5 】

【 化 4 】



10

【 0 0 4 6 】

(式中、Aは、Y又はZであり、X、Y及びZは、上述と同様である。)等が好適であり、同一の構成単位(i)2つを含むホモポリマーの形態と、異なる構成単位(i)2つを含むホモポリマーの形態と、構成単位(i)を1つしか含まないコポリマーの形態(共縮合構造の形態)がある。

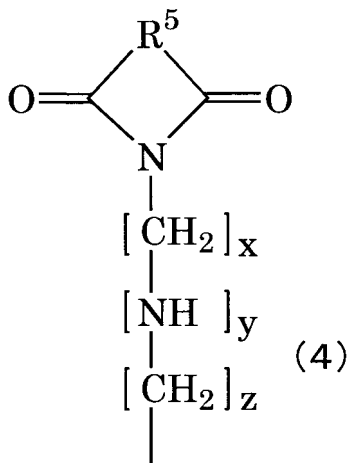
20

【 0 0 4 7 】

上記イミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格(X)は、下記式(4)：

【 0 0 4 8 】

【 化 5 】



30

【 0 0 4 9 】

(式中、R<sup>5</sup>は、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有し、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する。x及びzは、同一若しくは異なって、0以上5以下の整数である。上記yとしては、0又は1である。)で表される基であることが好ましい。上記R<sup>5</sup>において、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造とは、R<sup>5</sup>が芳香族化合物の環構造(芳香環)を有する基、複素環式化合物の環構造(複素環)を有する基及び脂環式化合物の環構造(脂環)を有する基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であることを表す。R<sup>5</sup>としては、フェニレン基、ナフチリデン基、ノルボルネンの2価基、(アルキル)シクロヘキシレン基、シクロヘキセニル基等が好ましい。より好ましくは、ノルボルネン及びノルボルネン及びノルボルネンであり、更に好ましくは、ノルボルネンである。

40

上記R<sup>5</sup>が、さらに重合性不飽和結合を有することが好ましい。

50

上記重合性不飽和結合を有する R<sup>5</sup> としては、具体的には、シクロヘキセニル基、ノルボルネンが挙げられる。

【0050】

上記式(4)において、x及びzは、同一若しくは異なって、0以上5以下の整数である。

なお、x+yとしては、0以上10以下の整数であればよいが、3~7であることが好ましい。より好ましくは3~5であり、特に好ましくは3である。

上記yとしては、0又は1であり、0であることが好ましい。

【0051】

上記平均組成式(2)におけるXが上記式(4)で表される基である場合、本発明のシラン化合物(A)を、本明細書中、シラン化合物(4)ともいう。

上記シラン化合物(4)は、非常に高い耐熱性を有し、かつ、各種ポリマーに対して高い相溶性を示すことから、容易に耐熱性を付与することができる。

上記平均組成式 X<sub>a</sub>Y<sub>b</sub>Z<sub>c</sub>SiO<sub>d</sub> で表されるシラン化合物(A)は、いずれの方法によっても得ることができるが、例えば、上記シラン化合物(A)におけるイミド結合と、重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格Xに対応するアミド結合を有する有機骨格X'と、シロキサン結合とを有する平均組成式 X'<sub>a</sub>Y<sub>b</sub>Z<sub>c</sub>SiO<sub>d</sub> で表される(シラン化合物からなる)中間体をイミド化させる工程を含む製造方法が好ましい。

【0052】

上記平均組成式におけるXが結合したケイ素原子は、酸素原子との結合数が3であることが好ましい。これによれば、Xが結合したケイ素原子が、他の官能基と結合していないため、耐熱性、耐湿性、耐加水分解性に優れたシラン化合物とすることができる。例えば、Xが結合したケイ素原子が一つの酸素と結合し、他の官能基を有する場合、官能基の種類によって、耐熱性、耐湿性、耐加水分解性が低下するおそれがある。また、上記シロキサン結合を構成するケイ素原子は、酸素原子との結合数が3であることが好ましい。これによれば、シロキサン結合を構成するケイ素原子が、Xで表される有機基以外の官能基と結合していないため、より耐熱性、加水分解性に優れたシラン化合物とすることができる。

【0053】

本発明の硬化性組成物における上記シロキサン化合物(I)と上記平均組成式(2)で表されるシラン化合物(A)との配合比(質量比)は、10/90~95/5であることが好ましい。より好ましくは、40/60~90/10であり、更に好ましくは、60/40~85/15である。

【0054】

本発明の硬化性組成物を100質量%とすると、上記平均組成式(2)で表されるシラン化合物(A)が10~60質量%であることが好ましい。10質量%未満であると、耐熱性等の特性が十分に発揮されなくなるおそれがあり、60質量%を超えると、成形性が低下するおそれがある。

下限は、より好ましくは、12質量%である。更に好ましくは、15質量%である。上限は、より好ましくは、40質量%である。更に好ましくは、30質量%である。

【0055】

上記シラン化合物(A)の製造方法としては、具体的には、下記工程のいずれかを含むものであることが好適である。このような工程を含むことにより、工業的に入手可能な原料を用いることができる、工業的な生産工程に適するように製造することができる、製造ルートや中間体を選択することにより効率よく製造することができるといったような利点がある。

【0056】

上記製造方法としては、上記シラン化合物(上記シラン化合物(A)又は上記式(4)で表されるシラン化合物(4))を製造する方法であって、該製造方法は、下記平均組成式

X'<sub>a</sub>Y<sub>b</sub>Z<sub>c</sub>SiO<sub>d</sub>

10

20

30

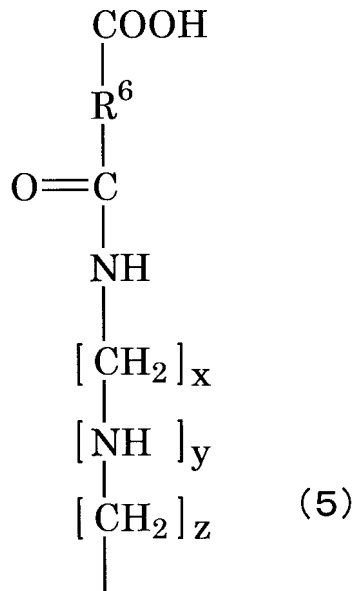
40

50

(式中、X'は、同一若しくは異なって、アミド結合と重合性不飽和結合と反応し得る基を含む有機骨格を表す。Yは、同一若しくは異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子及びOR基からなる群より選ばれる少なくとも1種を表す。Rは、同一若しくは異なって、アルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族残基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を表し、置換基があってもよい。Zは、同一若しくは異なって、アミド結合を有さない有機基を表す。aは、0でない3以下の数であり、bは、0又は3未満の数であり、cは、0又は3未満の数であり、dは、0でない2未満の数であり、 $a + b + c + 2d = 4$ である。X'とZは、モル比率が5/95～50/50である。)におけるX'が、下記式(5)：

【0057】

【化6】



【0058】

(式中、R<sup>6</sup>は、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有し、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格を表す。x及びzは、同一若しくは異なって、0以上5以下の整数であり、yは、0又は1である。)で表されるシラン化合物からなる中間体をイミド化する工程を含むシラン化合物(シラン化合物(4)又はシラン化合物(A))の製造方法でもあることが好ましい。なお、X'が上記「式(5)」で表されるシラン化合物からなる中間体」とは、中間体としてX'が式(5)で表されるシラン化合物をいう。また、上記Y、Z、a、b、c及びdは、上記平均組成式において説明したものとそれぞれ同様であることが好ましく、上記R<sup>6</sup>、x、y及びzは、上記シラン化合物(4)において説明したR<sup>5</sup>、x、y及びzとそれぞれ同様であることが好ましい。

【0059】

上記製造方法(製造方法(I)ともいう。)においては、上記式(5)で表される中間体(以下、中間体(5)ともいう)をイミド化する工程を含むものであれば特に限定されない。イミド化工程は、アミック酸の脱水閉環によりイミド化する工程であり、反応条件を下記に示す。

【0060】

上記イミド化工程の反応温度としては、80～300であることが好ましい。より好ましくは、100～200であり、更に好ましくは、副生物として水が生じるので、水、溶媒の共沸温度以上で保持することである。反応圧力としては、常温であっても加圧下であっても減圧下であってもかまわないが、副生水を効率よく反応系外へ留去することで反応が進行しやすいので、常圧以下である方が好ましい。具体的には、0.01～0.5 MPa等が好適である。

10

20

30

40

50

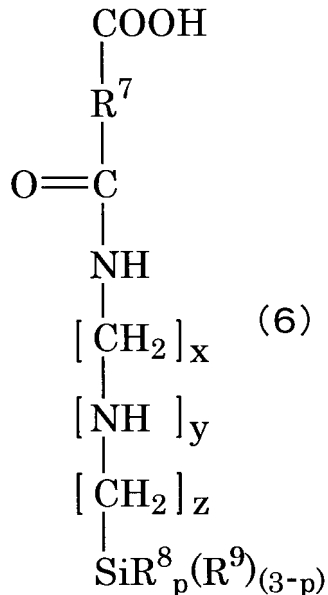
また反応触媒としては、閉環触媒としてピリジン、トリエチルアミン、イミダゾール、ジアザピシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の公知公用のアミン、又は、トルエン、キシレン等の水と共沸する溶剤を添加することが望ましい。反応時間としては、反応温度、反応組成によって変わるが、2～48時間程度が好適である。

【0061】

上記製造方法（製造方法（I））は、下記式（6）：

【0062】

【化7】



10

20

【0063】

（式中、 $\text{R}^7$  は、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有し、重合性不飽和結合と反応し得る基を有する有機骨格を表す。 $\text{R}^8$  は、同一若しくは異なって、有機基を表し、 $\text{R}^9$  は、同一若しくは異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子及び $\text{OR}^9$  基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。ここで $\text{R}^9$  は、同一若しくは異なって、アルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族残基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を表し、置換基があってもよい。 $x$  及び $z$  は、同一若しくは異なって、0以上5以下の整数であり、 $y$  は、0又は1であり、 $p$  は、0以上2以下の整数である。）で表されるシラン化合物からなる中間体を加水分解し、重縮合する工程を含むことが好ましい。

30

すなわち、このような製造方法（製造方法（II）ともいう。）は、イミド化工程（I）に加えて、上記式（6）で表される中間体（中間体（6）ともいう）から中間体（5）を得る工程（工程（II）ともいう）を含むこととなる。なお、上記 $\text{R}^7$ 、 $x$ 、 $y$  及び $z$  は、上記シラン化合物（4）において説明した $\text{R}^5$ 、 $x$ 、 $y$  及び $z$  とそれぞれ同様であることが好ましい。また、 $\text{R}^8$  及び $\text{R}^9$  は、式（2）における $Y$ 、 $Z$  に対応する。 $p$  は0又は1が好適である。

40

【0064】

上記工程（II）としては、中間体（6）のアルコキシシリル基の加水分解・重縮合反応によりポリシロキサン骨格を形成して中間体（5）を得る工程である。

上記工程（II）を含むと、中間体（5）の前駆体として親水性の高い中間体（6）（上記式（6）で表される中間体）を経るため、アルコキシシリル基の加水分解・重縮合反応の反応効率が高くなり、ポリシロキサン骨格の重合度を上げやすいという利点がある。

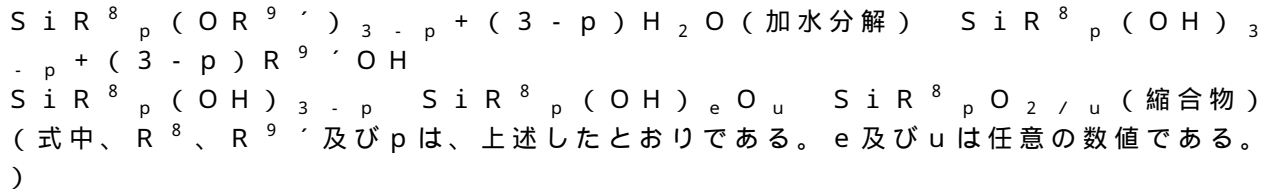
【0065】

上記工程（II）においては、中間体（6）を水又は水を有する有機溶媒と混合させて中間体（6）を加水分解・縮合することになる。

50

このような加水分解・縮合反応により、加水分解・縮合物であるポリシロキサン骨格を形成することができることになる。加水分解・縮合物とは、加水分解反応により得られたものを更に縮合反応することによって得られる化合物をいう。

以下に、中間体(6)の加水分解反応及び縮合反応を示す。



このように中間体(6)を加水分解・縮合することにより、ポリシロキサン骨格の重合度が高い中間体(5)を得ることができることとなる。

【0066】

上記加水分解・縮合反応においては、水を用いることになり、中間体(6)100質量%に対して、10~50質量%の水を添加して反応させることが好適である。好ましくは、20~40質量%である。

上記反応に用いる水は、イオン交換水、pH調整水等のいずれを用いてもよいが、pH7前後の水を用いることが好ましい。このような水を用いることにより、組成物中のイオン性不純物量を低減させることが可能となり、低吸湿性又は高絶縁性の樹脂組成物とすることが可能となる。なお、水の純度としては、pH7である方が好ましいが、塩化水素、シュウ酸、又は、ピリジン、トリエチルアミン等は高温で反応系外へ揮散するので微量添加してpHを2~12の範囲で調整してもよい。

上記水の使用形態としては、中間体(6)に滴下する形態でもよいし、一括投入する形態でもよい。

【0067】

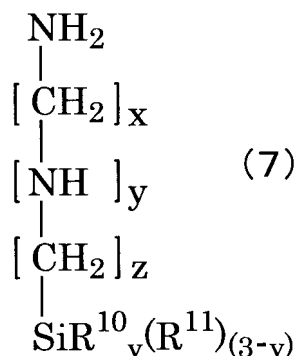
上記アルコキシシリル基の加水分解・重縮合反応における反応温度としては、室温~200であることが好ましい。より好ましくは、室温~100であり、最も好ましくは、副生物としてアルコールが生じるのでアルコール、水、溶媒の共沸還流下で保持することである。上記反応における圧力としては、常温であっても加圧下であっても減圧下であってもよいが、副生アルコールを効率よく反応系外へ留去することで反応が進行しやすいので、常圧以下である方が好ましい。また反応時間としては、反応温度、反応組成によって変わるが、2~48時間であることが好適である。

【0068】

上記中間体(6)の製造方法としては特に限定されないが、下記式(7)で表される化合物(化合物(7)という。)から得ることが好ましい。すなわち、上記製造方法(製造方法(II))は、下記式(7)：

【0069】

【化8】



【0070】

(式中、 $\text{R}^{10}$ は、同一若しくは異なって、有機基を表し、 $\text{R}^{11}$ は、同一若しくは異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子及び $\text{OR}^{11}$ 基からなる群より選ばれる少なく

10

20

30

40

50

とも一つの基を表す。ここで  $R^{11}$  は、同一若しくは異なって、アルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族残基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を表し、置換基があってもよい。 $x$  及び  $z$  は、同一若しくは異なって、0以上5以下の整数であり、 $y$  は、0又は1であり、 $v$  は、0以上2以下の整数である。) で表される化合物に重合性不飽和結合と反応し得る基を有する酸無水物を開環付加して式(6)で表されるシラン化合物からなる中間体を得る工程(工程(III)とも言う。)を含むことが好ましい。すなわち、このような製造方法(製造方法(III)ともいう。)は、イミド化工程(I)に加えて、加水分解・重縮合工程(II)を含み、更に、化合物(7)から中間体(6)を得る工程(工程(III))を含むこととなる。このような工程を含むことにより、安価な製造原料を使用できるという利点がある。なお、上記  $x$ 、 $y$  及び  $z$  は、上記シラン化合物(4)において説明した  $x$ 、 $y$  及び  $z$  とそれぞれ同様であることが好ましい。また、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $v$  としては、上記式(6)で説明した  $R^8$ 、 $R^9$  及び  $p$  と同様であることが好ましい。

10

20

30

40

50

#### 【0071】

上記工程(III)としては、化合物(7)から中間体(6)を得る酸無水物の開環付加工程であり、この反応条件を下記に示す。

上記工程(III)における水分濃度としては、酸無水物の有水化により目的化合物の収率が低下するため、溶剤及び反応装置はよく乾燥しておき、反応中は乾燥窒素ガスを流通させる方が好ましい。溶剤の乾燥はモレキュラーシーブ、無水硫酸マグネシウム、無水塩化カルシウム等公知公用の脱水剤を用いてもよいし、反応前に蒸留をかける等してもよい。

上記工程の反応温度としては、室温~100℃であることが好ましい。より好ましくは、40~90℃である。室温付近でも十分反応は進行するが、反応生成物によっては反応中に析出して反応系の攪拌が不可能になる場合があるため、室温よりも高めで反応する方が好ましい。上記工程の圧力としては、常温であっても加圧下であっても減圧下であってもかまわない。反応時間としては、反応温度、反応組成によって変わるが、2~48時間程度が好適である。

#### 【0072】

上記製造方法(III)の好適な形態としては、工程(III)、工程(II)及び工程(I)を含む形態(形態(A))が好適である。

上記形態(A)は、化合物(7)から酸無水物の開環付加反応により中間体(6)を得て(工程(III))、中間体(6)を加水分解・重縮合することにより中間体(5)を得て(工程(II))、更に中間体(5)をイミド化することによりシラン化合物(A)又はシラン化合物(4)を得る形態である。

#### 【0073】

上記架橋剤としては、上述したシラン化合物(A)以外のものを使用することができ、例えば、多価アミン、多価チオール、多価アクリレート等の1種又は2種以上を用いることが可能である。ここで多価アミン、多価チオールは、付加反応で架橋反応が進む架橋剤であり、多価アクリレートは、ラジカル重合で架橋反応が進む架橋剤である。

ラジカル重合で架橋反応が進む架橋剤を用いる場合は、上述したラジカル重合開始剤が必要である。

#### 【0074】

本発明の硬化性組成物は、更に熱硬化性樹脂を含むものであってもよい。上記熱硬化性樹脂としては、本発明の技術分野において熱硬化性樹脂と認められるものを適宜使用することができ、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ウレタン樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂、フェノール樹脂が好適である。また、上述の他に例えばメラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリアニリン樹脂等を用いることができる。

これら化合物は単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

なお、例えば上記エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂を用いる場合は、通常硬化触媒／硬化剤が必要である。上記ウレタン樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂は、通常熱のみで硬化しうる。上記フェノール樹脂は、熱のみでも硬化しうるし、硬化触媒／硬化剤を用いて硬化させることもできる。

#### 【0075】

上記硬化性組成物は、必要に応じて硬化成分を含んでいてもよい。硬化成分としては、硬化触媒、硬化剤が挙げられる。なお、硬化触媒は樹脂の構造にならないもの、硬化剤は樹脂中に組み込まれるものを意味する。

#### 【0076】

本発明の硬化性組成物が含んでいてもよい硬化成分（具体的には、硬化触媒、硬化剤）について以下に説明する。

上記硬化触媒としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルメチルアミン、DBU（1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン）、DCMU（3-（3,4-ジクロロフェニル）-1,1-ジメチル尿素）等のアミン類；例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルヘキサデシルホスフォニウムブロマイド、トリブチルホスフィン、トリス（ジメトキシフェニル）ホスフィン等の有機リン化合物等の1種又は2種以上が好適である。

#### 【0077】

上記硬化剤としては、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂等の種々のフェノール樹脂類；種々のフェノール類とヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール樹脂類等の1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0078】

上記硬化性組成物は、必要に応じて溶剤を含んでいてもよい。上記溶剤としては、上記したエーテル結合、エステル結合及び窒素原子からなる少なくとも1つ以上の構造を有するものが好ましく、含浸や塗布工程の最適粘度となるよう、又は、乾燥工程条件により、単独又は2種類以上の混合物と用いることができる。

#### 【0079】

本発明の硬化性組成物には更に、その他の添加剤として、安定剤、離型剤、カップリング剤、着色剤、可塑剤、希釈剤、光感光剤、難燃剤、応力緩和剤、充填材、各種ゴム状物、陰イオン交換体等を必要に応じて配合することができる。

#### 【0080】

本発明の硬化性組成物は、上述したように機械強度等の基本的性能を十分なものとしながら耐熱性や耐溶剤性等の特性をより向上させた硬化物を形成することができるものであり、当該硬化物は、特にコンバータ、インバータ、ハイブリッドIC、メンブレンスイッチ等のパワーモジュール用絶縁材料、部品ポッティング剤、エンキャップ剤、シール剤、基板コーティング剤、衝撃吸収剤等のアセンブリ用接着剤、ワイヤーシール剤、エンジンガasket剤等の航空／宇宙産業用接着剤等に好適に用いることができるものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0081】

本発明の硬化性組成物は、上述の構成よりなり、機械強度等の基本的性能を十分なものとしながら耐熱性や耐溶剤性等の特性が顕著に向上されたものであり、高温環境下においても各種物性の低下が低い硬化物を形成できる硬化性組成物である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0082】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

後述する化学式中のnは、括弧内のシロキサン結合が繰り返されていることを示し、各合成例で得られた化合物の化学式は、合成した化合物の主たる組成を示すものである。

また、GPC測定条件、及び、NMRの測定条件は、以下の通りである。

(GPC測定条件)

使用カラム：Shodex GF-7MHQ (昭和電工社製) 2本

溶離液：DMF (ジメチルホルムアミド)

流速：0.6 ml/min.

カラム温度：40

標準物質：ポリスチレン

検出器：RI (示差屈折率) 検出器

打ち込み量：0.5 wt% 溶液で10 µL

(NMR測定条件)

溶媒：CDCl<sub>3</sub>

濃度：5 wt%

## 【0083】

合成例1 ポリシロキサンAの合成

7% O<sub>2</sub> ガス導入管、攪拌装置、温度センサー、Dean-Starkトラップを備え付けた200 mL 4つ口フラスコに、トルエン95 gと3-アミノプロピル基両末端型ジメチルシロキサンオリゴマー(商品名「サイラプレーンFM-3311」、チッソ社製) 73.93 gを投入し室温にて攪拌均一化したところで、3,3'-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物14.40 gと無水マレイン酸8.20 gを添加し40 で一晩攪拌し続けた。反応液が白濁・高粘度化したのを確認後、7% O<sub>2</sub> ガスを流通しながら80%リン酸9.84 gを入れて昇温を開始した。100 を超えたところで生成水が、Dean-Starkトラップに回収され始め、さらに8時間かけて120 まで昇温したところ4.5 gの水が回収できた。冷却後反応液は昇温前より低粘度化したものの黄色透明化していた。この反応液を水洗した後、ロータリーエバポレーターで揮発分を除去することでポリシロキサンAを得た。GPCで分子量分析したところ、M<sub>w</sub>3830、M<sub>n</sub>2630であった。さらに<sup>1</sup>H-NMR測定において δ = 0.08 ppm (ジメチルシロキサン骨格由来)、0.48 ppm、1.41 ppm、3.23 ppm (いずれもプロピル結合由来)、7.10 ppm (マレイミド基由来)、7.16 ppm、7.92 ppm (いずれもジフェニルスルホン骨格由来)のピークが、<sup>13</sup>C-NMR測定において δ = -0.13 ppm (ジメチルシロキサン骨格由来)、9.7 ppm、21.5 ppm、40.6 ppm (いずれもプロピル結合由来)、118.9 ppm、130.7 ppm、133.9 ppm、161.6 ppm (いずれもジフェニルスルホン骨格由来)、135.4 ppm、170.2 ppm (いずれもマレイミド基由来)のピークがそれぞれ確認できたことから、ポリシロキサンAは式(8)のポリマー構造であると断定した。

## 【0084】

10

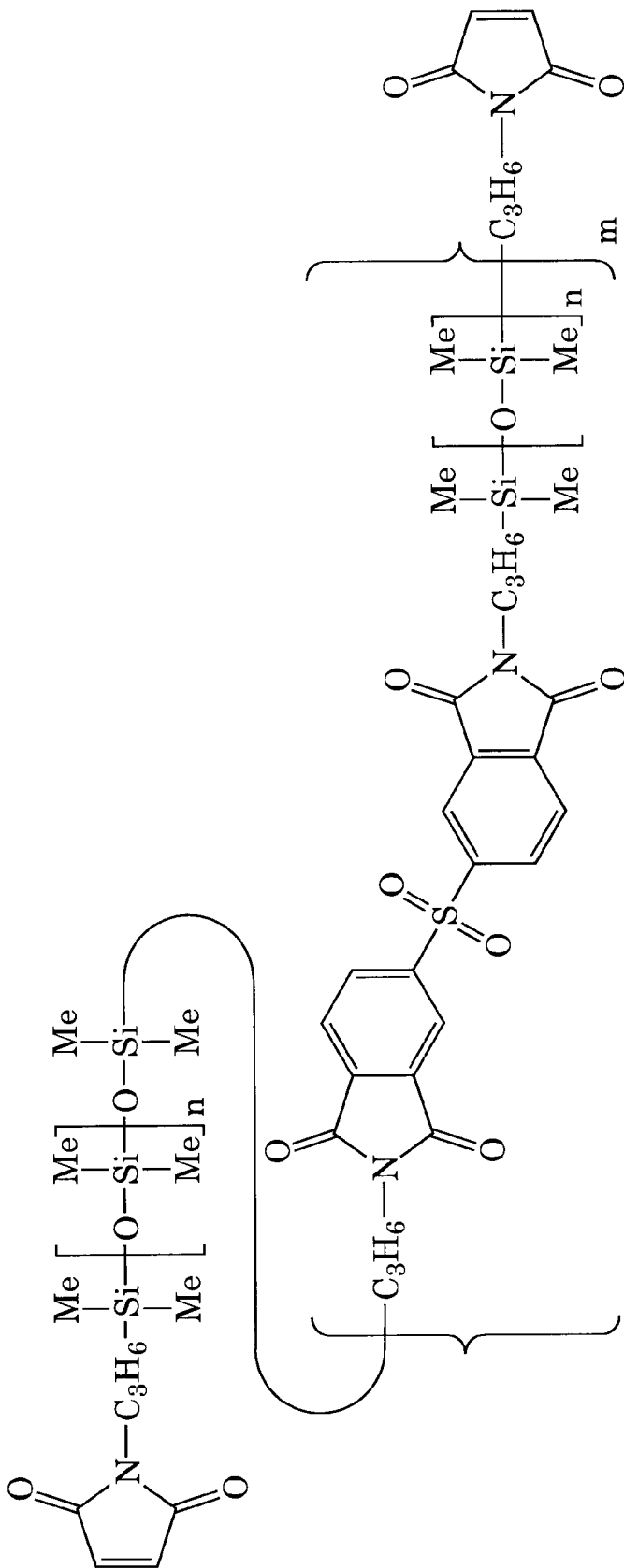
20

30

40

【化 9】

(8)



10

20

30

40

【 0 0 8 5 】

合成例 2 ポリシロキサン B の合成

7% O<sub>2</sub> ガス導入管、攪拌装置、温度センサー、Dean - Stark トラップを備え付

50

けた200 mL 4つ口フラスコに、トルエン93 gと分子量920の3-アミノプロピル基両末端型ジメチルシロキサンオリゴマー(商品名「サイラプレーンFM-3311」、チッソ社製)39.53 gと分子量9620の3-アミノプロピル基両末端型ジメチルシロキサンオリゴマー(商品名「サイラプレーンFM-3325」、チッソ社製)45.93 gを投入し室温にて攪拌均一化したところで、無水マレイン酸9.55 gを添加し40で一晚攪拌し続けた。未反応の無水マレイン酸が消費されることで固形物の消失が目視で確認でき、反応液が高粘度化した。引き続き7% O<sub>2</sub>ガスを流通しながら80%リン酸11.70 gを入れて昇温を開始した。100を超えたところで生成水がDean-Starkトラップに回収され始め、さらに8時間かけて120まで昇温したところ4.1 gの水が回収できた。冷却後反応液は昇温前より低粘度化したものの黄色透明化していた。この反応液を水洗した後、ロータリーエバポレーターで揮発分を除去することでポリシロキサンAを得た。GPCで分子量分析したところ、Mw3910、Mn1820であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMR測定において = 0.08 ppm(ジメチルシロキサン骨格由来)、0.48 ppm、1.41 ppm、3.23 ppm(いずれもプロピル結合由来)、7.10 ppm(マレイミド基由来)、<sup>13</sup>C-NMR測定において = -0.13 ppm(ジメチルシロキサン骨格由来)、9.7 ppm、21.5 ppm、40.6 ppm(いずれもプロピル結合由来)、135.4 ppm、170.2 ppm(いずれもマレイミド基由来)のピークがそれぞれ確認できたことから、ポリシロキサンAは式(9)のポリマー構造であると断定した。

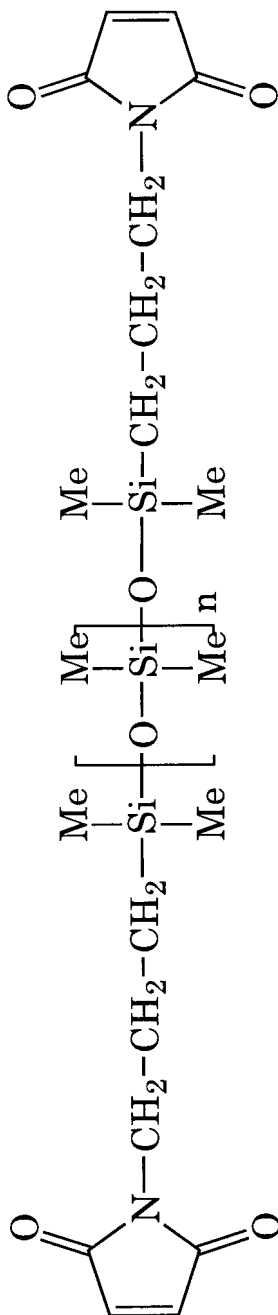
10

【0086】

20

【化 1 0】

(9)



10

20

30

40

【 0 0 8 7】

## 合成例 3 ポリシロキサン C の合成

窒素ガス導入管、攪拌装置、温度センサー、Dean-Starkトラップを備え付けた 200 mL 4つ口フラスコに、トルエン 30 g、N, N'-ジメチルアセトアミド 70 g と分子量 920 の 3-アミノプロピル基両末端型ジメチルシロキサンオリゴマー（商品名「サイラプレーン FM-3311」、チッソ社製）36.13 g と 3,3'-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物 13.51 g を投入し室温にて攪拌均一化したところで、80 で 6 時間攪拌し続けた。未反応のテトラカルボン酸 2 無水物が消失して高粘度化した。引き続き 7% O<sub>2</sub> ガスを流通しながら 80% リン酸 0.096 g を入れて昇温を開始した。100 を超えたところで生成水が Dean-Stark トラップに回収され始め、さらに 8 時間かけて 160 まで昇温したところ 1.5 g の水と共沸成

50

分としてのトルエンが回収できた。冷却後反応液は昇温前より低粘度化したものの黄色透明化していた。この反応液を水洗して粘張な流動成分としてポリシロキサンCを得た。GPCで分子量分析したところ、 $M_w$  30800、 $M_n$  24200であった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定において  $\delta = 0.08 \text{ ppm}$  (ジメチルシロキサン骨格由来)、 $0.48 \text{ ppm}$ 、 $1.41 \text{ ppm}$ 、 $3.23 \text{ ppm}$  (いずれもプロピル結合由来)、 $7.16 \text{ ppm}$ 、 $7.92 \text{ ppm}$  (いずれもジフェニルスルホン骨格由来)のピークが、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定において  $\delta = -0.13 \text{ ppm}$  (ジメチルシロキサン骨格由来)、 $9.7 \text{ ppm}$ 、 $21.5 \text{ ppm}$ 、 $40.6 \text{ ppm}$  (いずれもプロピル結合由来)、 $118.9 \text{ ppm}$ 、 $130.7 \text{ ppm}$ 、 $133.9 \text{ ppm}$ 、 $161.6 \text{ ppm}$  (いずれもジフェニルスルホン骨格由来)のピークがそれぞれ確認できたことから、ポリシロキサンCは式(10)のポリマー構造であると断定した。

【0088】

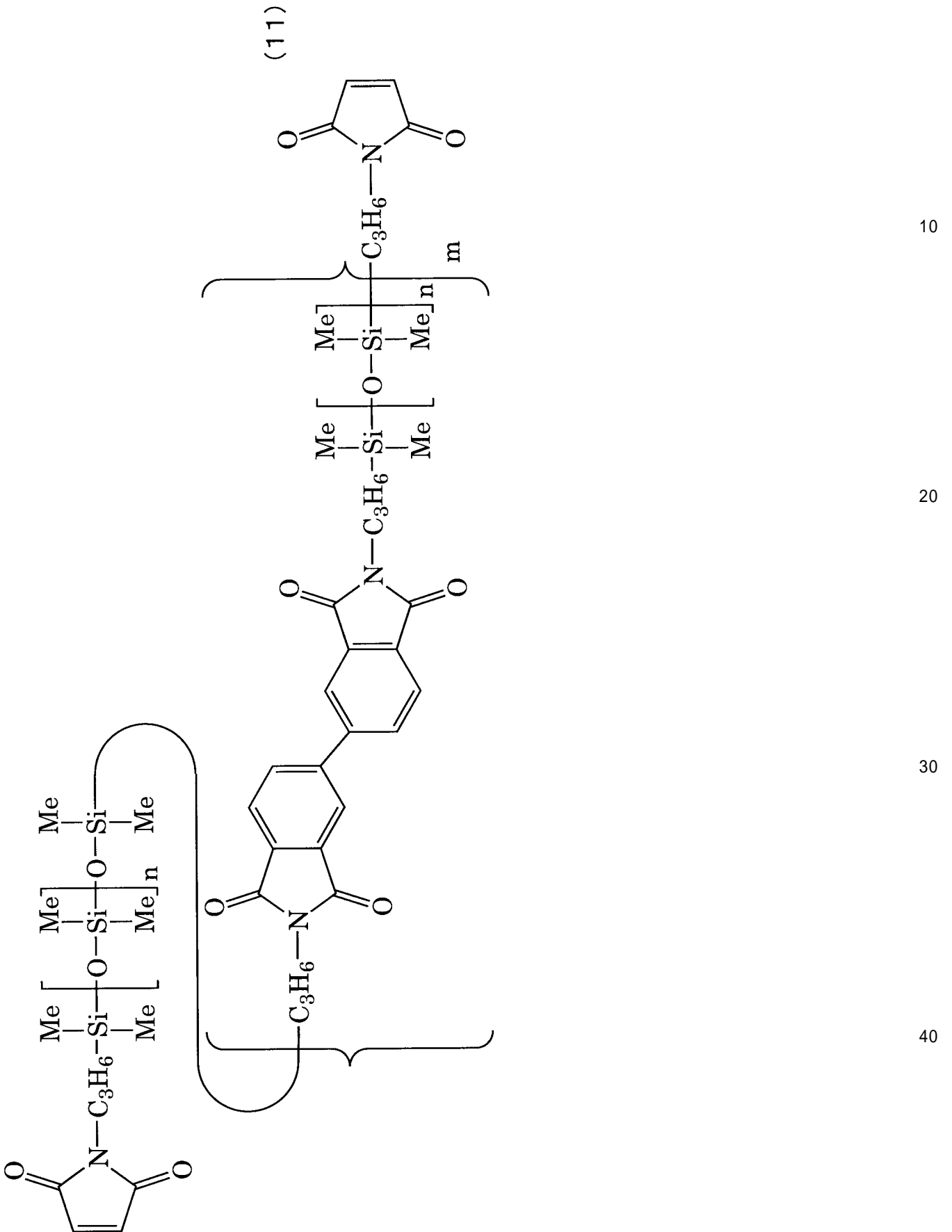


に 3,4-3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物 11.82 g を用いることでポリシロキサン D を得た。GPC で分子量分析したところ、 $M_w$  3490、 $M_n$  2180 であった。さらに  $^1\text{H}$ -NMR 測定において  $\delta = 0.08$  ppm (ジメチルシロキサン骨格由来)、 $0.48$  ppm、 $1.41$  ppm、 $3.23$  ppm (いずれもプロピル結合由来)、 $7.10$  ppm (マレイミド基由来)、 $7.91$  ppm、 $8.19$  ppm、 $8.35$  ppm (いずれもビフェニル骨格由来) のピークが、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定において  $\delta = -0.13$  ppm (ジメチルシロキサン骨格由来)、 $9.7$  ppm、 $21.5$  ppm、 $40.6$  ppm (いずれもプロピル結合由来)、 $126.3$  ppm、 $127.9$  ppm、 $130.9$  ppm、 $131.2$  ppm、 $140.1$  ppm (いずれもビフェニル骨格由来)、 $135.4$  ppm、 $170.2$  ppm (いずれもマレイミド基由来) のピークがそれぞれ確認できたことから、ポリシロキサン D は式 (11) のポリマー構造であると断定した。

10

【0090】

【化 1 2】



【0091】

合成例 5 ポリシロキサン E の合成

合成例 1 の 3, 3'-4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物の代わり 50

に 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物 12.95 g を用いることでポリシロキサン D を得た。

GPC で分子量分析したところ、 $M_w$  3600、 $M_n$  2210 であった。さらに  $^1\text{H-NMR}$  測定において  $\delta = 0.08 \text{ ppm}$  (ジメチルシロキサン骨格由来)、 $0.48 \text{ ppm}$ 、 $1.41 \text{ ppm}$ 、 $3.23 \text{ ppm}$  (いずれもプロピル結合由来)、 $7.10 \text{ ppm}$  (マレイミド基由来)、 $8.13 \text{ ppm}$ 、 $8.23 \text{ ppm}$ 、 $8.57 \text{ ppm}$  (いずれもベンゾフェノン骨格由来) のピークが、 $^1\text{H-NMR}$  測定において  $\delta = -0.13 \text{ ppm}$  (ジメチルシロキサン骨格由来)、 $9.7 \text{ ppm}$ 、 $21.5 \text{ ppm}$ 、 $40.6 \text{ ppm}$  (いずれもプロピル結合由来)、 $127.0 \text{ ppm}$ 、 $129.1 \text{ ppm}$ 、 $132.2 \text{ ppm}$ 、 $133.6 \text{ ppm}$ 、 $136.0 \text{ ppm}$ 、 $141.3 \text{ ppm}$ 、 $187.2 \text{ ppm}$  (いずれもベンゾフェノン骨格由来)、 $135.4 \text{ ppm}$ 、 $170.2 \text{ ppm}$  (いずれもマレイミド基由来) のピークがそれぞれ確認できたことから、ポリシロキサン E は式 (12) のポリマー構造であると断定した。

【0092】



## 合成例 6 シラン化合物 a の合成

窒素ガス導入管、攪拌装置、温度センサー、冷却管を備え付けた 200 mL 4 つ口フラスコに、予めモレキュラーシーブで乾燥したジグライム 75 g、n-ヘキシルトリメトキシシラン 77.76 g、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 22.52 g を投入して均一溶液としたのちに、室温で 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物 20.62 g を一括投入した。反応液は反応熱により 47 °C まで上昇し、反応の進行に伴って 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物の不溶分が確認できなくなった。その後 80 °C に反応液温度を維持しながら 2 時間攪拌した。続いて脱イオン水 27.16 g と 2-エチルヘキサン酸亜鉛 (II) 0.382 g を反応液に加えたところ副生メタノールによる還流が掛かりはじめ、還流状態のまま 6 時間保持した。引き続き冷却管をパーシャルコンデンサーに付け替えて再び昇温を開始し、副生メタノールおよび縮合水を回収しながら 6 時間かけて反応液温度を 160 °C に到達させ、同温度で内圧を 30 Torr まで減圧しながら揮発成分を引き続き回収し 2 時間保持したところ、約 160 mL の揮発成分が回収された。83 g の反応生成物としてのシラン化合物 a が得られた。反応生成物は淡黄色高粘度液体であり、GPC で分子量分析したところ、Mw 5420、Mn 1910 であった。

【0094】

## 合成例 7 シラン化合物 b の合成

窒素ガス導入管、攪拌装置、温度センサー、冷却管を備え付けた 200 mL 4 つ口フラスコに、予めモレキュラーシーブで乾燥したジグライム 65 g、n-ヘキシルトリメトキシシラン 94.81 g、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 27.46 g を投入して均一溶液としたのちに、室温で cis-4-シクロヘキセンジカルボン酸無水物 23.30 g を一括投入した。反応液は反応熱により 47 °C まで上昇し、反応の進行に伴って cis-4-シクロヘキセンジカルボン酸無水物の不溶分が確認できなくなった。その後 80 °C に反応液温度を維持しながら 2 時間攪拌した。続いて脱イオン水 33.12 g と 2-エチルヘキサン酸亜鉛 (II) 0.116 g を反応液に加えたところ副生メタノールによる還流が掛かりはじめ、還流状態のまま 6 時間保持した。引き続き冷却管をパーシャルコンデンサーに付け替えて再び昇温を開始し、副生メタノールおよび縮合水を回収しながら 6 時間かけて反応液温度を 160 °C に到達させ、同温度で内圧を 30 Torr まで減圧しながら揮発成分を引き続き回収し 2 時間保持したところ、約 160 mL の揮発成分が回収された。97 g の反応生成物としてのシラン化合物 b が得られた。反応生成物は淡黄色高粘度液体であり、GPC で分子量分析したところ、Mw 5520、Mn 2090 であった。

【0095】

## 合成例 8 シラン化合物 c の合成

窒素ガス導入管、攪拌装置、温度センサー、冷却管を備え付けた 200 mL 4 つ口フラスコに、予めモレキュラーシーブで乾燥したジグライム 65 g、n-ヘキシルトリメトキシシラン 55.85 g、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 48.52 g を投入して均一溶液としたのちに、室温で cis-4-シクロヘキセンジカルボン酸無水物 41.59 g を一括投入した。反応液は反応熱により 58 °C まで上昇し、反応の進行に伴って cis-4-シクロヘキセンジカルボン酸無水物の不溶分が確認できなくなった。その後 80 °C に反応液温度を維持しながら 2 時間攪拌した。続いて脱イオン水 29.26 g と 2-エチルヘキサン酸亜鉛 (II) 0.103 g を反応液に加えたところ副生メタノールによる還流が掛かりはじめ、還流状態のまま 6 時間保持した。引き続き冷却管をパーシャルコンデンサーに付け替えて再び昇温を開始し、副生メタノールおよび縮合水を回収しながら 6 時間かけて反応液温度を 160 °C に到達させ、同温度で内圧を 30 Torr まで減圧しながら揮発成分を引き続き回収し 2 時間保持したところ、約 180 mL の揮発成分が回収された。105 g の反応生成物としてのシラン化合物 c が得られた。反応生成物は淡黄色高粘度液体であり、GPC で分子量分析したところ、Mw 4880、Mn 2020 であった。

【0096】

## 実施例 1

前述のポリシロキサン A 80 重量部とシラン化合物 a 20 重量部を 60 °C で均一に混

10

20

30

40

50

合した後、t-ブチルパーオキシベンゾエート（商品名「パーブチルZ」、日油社製）1重量部を加えたのち、1mm厚のアルミ製成型枠に注ぎ込み150のオープン中で2時間放置し脱型後に成型品を得た。比較として2液付加型シリコーン樹脂（商品名「TSE3033」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）を用いた。機械物性はJIS K7113：1995に準じて測定し、耐溶剤性は試験片のトルエン浸漬前後での重量増加率により検討した。トルエン浸漬条件は60×24時間とし、重量増加率のより低いものを好適とした。

実施例2～9、比較例1～3について、下記表1に示したように成分を変更した以外は実施例1と同様にして、機械物性、耐溶剤性を評価した。

【0097】

【 表 1 】

|           | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ポリシロキサンA  | 80   | 80   | 85   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| ポリシロキサンB  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 80   | —    | —    |
| ポリシロキサンC  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 80   | —    |
| ポリシロキサンD  | —    | —    | —    | 80   | 80   | 85   | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| ポリシロキサンE  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 80   | 80   | 85   | —    | —    | —    |
| シラン化合物a   | 20   | —    | —    | 20   | —    | —    | 20   | —    | —    | 20   | 20   | —    |
| シラン化合物b   | —    | 20   | —    | —    | 20   | —    | —    | 20   | —    | —    | —    | —    |
| シラン化合物c   | —    | —    | 15   | —    | —    | 15   | —    | —    | 15   | —    | —    | —    |
| パーブチルZ    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | —    |
| TSE3033   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 100  |
| 引張強度(MPa) | 5.3  | 4.6  | 4.2  | 4.3  | 4.0  | 3.8  | 5.6  | 5.3  | 5.0  | 0.8  | 0.8  | 1.0  |
| 切断時伸び率(%) | 130  | 150  | 180  | 130  | 170  | 200  | 180  | 200  | 220  | 20   | 220  | 130  |
| 耐溶剤性(%)※1 | 200  | 150  | 180  | 140  | 220  | 240  | 190  | 180  | 210  | 320  | 350  | 300  |

※1 トルエン浸漬60°C×24h後の重量増加率

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

上述した実施例では、シロキサン化合物 (I) として上記式 (1) で表されるものが用いられ、 $R^1$  がメチル基、 $R^2$  が  $C_3H_6$ 、 $R^3$  が芳香環を有する骨格であり、 $R^4$  が  $CH=CH$  基であるものを用いているが、シロキサン化合物 (I) が、分子骨格中及び分子末端にイミド結合を有する形態である限り、本発明の効果を生じさせる作用機構は同様である。すなわち、シロキサン化合物 (I) において分子骨格中及び分子末端に上記結合を有するものとするところに本発明の本質的特徴があり、それら結合が同様の化学的特徴を有するものであれば、この実施例で示されるような効果を奏することになる。したがって、本発明における分子骨格中及び分子末端に上記結合を有するシロキサン化合物 (I) とすれば、本発明の有利な効果を発現することは確実であるといえる。少なくとも、シロキサン化合物 (I) が上記式 (1) で表されるものである場合においては、上述した実施例及び比較例で十分に本発明の有利な効果が立証され、本発明の技術的意義が裏付けられている。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PB03 QB31 RA35 SA06 SA85 SB01 TA22 TB01 UA132  
UA672 UA781 UB152 UB302 UB351 UB402 VA012 VA052 WA13 XA14  
XB07 ZA06 ZB01 ZB02 ZB03 ZB47  
4J127 AA01 AA03 BB031 BB042 BB092 BB111 BB261 BB282 BC021 BC062  
BC151 BC152 BD261 BD322 BD332 BE39Y BE391 BE40Y BE402 BE41Y  
BE412 BF45Y BF451 BF66Y BF661 BF71X BF712 BF77X BF77Y BF771  
BF772 BF78Y BF781 BG05Y BG051 BG15Y BG151 BG31Y BG311 BG312  
BG33Y BG331 BG38X BG38Y BG381 BG382 CA01 FA07 FA14 FA15  
FA37 FA39 FA41