

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3925604号

(P3925604)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 77/06 (2006.01) CO8G 77/06
CO8G 77/20 (2006.01) CO8G 77/20

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-298505 (P2000-298505)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成12年9月29日(2000.9.29)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-105206 (P2002-105206A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成14年4月10日(2002.4.10)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成15年4月21日(2003.4.21)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100103595
			弁理士 西川 裕子
		(74) 代理人	100107733
			弁理士 流 良広
		(72) 発明者	宝田 充弘
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内

最終頁に続く

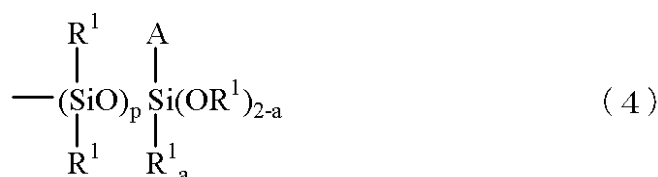
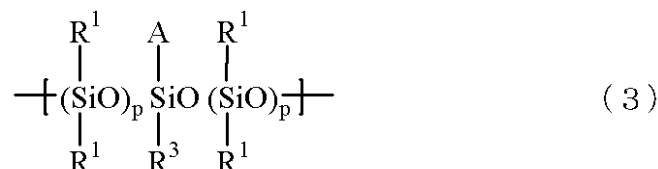
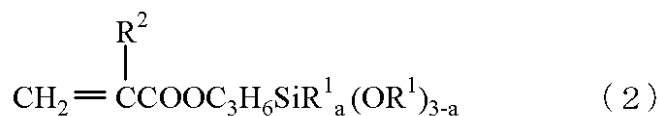
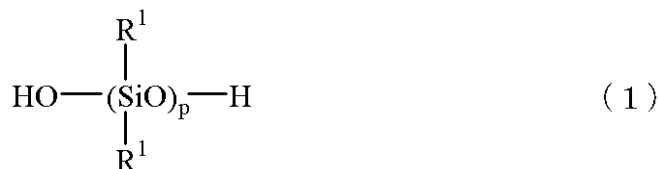
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で示される、 —Si— - ジヒドロキシジオルガノポリシロキサンと
 (B) 下記一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシ基含有シランとを、(A)成分
 と(B)成分とのモル比(A)/(B)を0.5 (A)/(B) 2.0の範囲とし、
 酸性または塩基性触媒を(A)成分と(B)成分の合計量の100ppm以下の量で存在
 させ、減圧下にて反応させて、下記一般式(2)のOR¹基のR¹に由来するR¹OHを除
 去しながら縮合反応を完結させ、下記一般式(3)で示される(メタ)アクリロキシ基含
 有有機基をシロキサン分子内に含有するオルガノポリシロキサン、下記一般式(4)で
 示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロキサン末端に含有するオルガノポリシ
 ロキサン、または下記一般式(3)で示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロキ
 サン分子内および下記一般式(4)で示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロ
 キサン末端に含有するオルガノポリシロキサンを得ることを特徴とする(メタ)アクリ
 ロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

【化 2】



(ここで、 R^1 は置換又は非置換の炭素数1～6の1価炭化水素基、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。aは0または1の正数であり、pは5 \leq p \leq 20の正数を表す。更に、Aは $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{COOC}_3\text{H}_6$ を示し、 R^3 は R^1 または OR^1 を表す。)

【請求項 2】

OR^1 が OCH_3 である請求項1記載の(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法に関し、更に記述すると、安価な原料から簡便なフローで合成でき、かつアクリル系樹脂改質剤として有用な原料であり、各種UV、EB塗料、プライマー、繊維処理剤等の主剤として或いはそれらに添加することにより、密着性、潤滑性、耐衝撃性、レベリング性、撥水性、耐湿性等の特性を付与することの出来る反応性の(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、アクリル樹脂の改質剤として、ジメチルポリシロキサンの片末端にラジカル重合性の(メタ)アクリル基を結合させた所謂シリコンマクロモノマーが知られているが、本化合物の製造法は工程が長く、リチウムシラノレートを使用したヘキサメチルシクロトリシロキサンのリビングアニオン重合という高価なものであった(特公平2-3417号公報)。また、(メタ)アクリル基含有シリコンの製造法としては、古くから、環状ジメチルポリシロキサンと(メタ)アクリル基含有オリゴマーとの酸平衡化反応が用いられているが、低温で重合しないとエステル結合解裂が生起すること、中和工程或いは水洗工程が必要なこと、更に残存の環状ジメチルポリシロキサンの減圧除去等、工程が長く非常に煩雑であった。また、平衡化に用いた強酸の中和が不十分であると、経時でクラッキングしたりエステル解裂反応が起き、保存中に揮発性分を副生するといった不具合が生じるという問題点もあった。更に、特開平11-92665号公報で、エポキシ基含有アルコキ

10

20

30

40

50

シシランと、 γ -ジヒドロキシジメチルポリシロキサンとを塩基性触媒で縮重合する方法が開示されているが、平衡化が生起すること及び塩基性触媒と副生アルコールで(メタ)アクリロキシエステル基が開裂し易いといった不具合もあった。平衡化反応で製造されたオルガノポリシロキサン中の有機官能性基は、シロキサン中、偏在していて、より均一な高分子を得ることは出来なかった。

【0003】

また、特公平6-51774号公報には、中～高粘度の γ -ジヒドロキシジメチルポリシロキサンを有機チタネート触媒存在下、大過剰の(メタ)アクリル基含有アルコキシシランと反応させて両末端に(メタ)アクリル基を導入する方法が開示されているが、有機チタネートが残存するとポットライフが短くなりやすく、また触媒除去も困難である。しかも、大過剰にアルコキシシランを用いているので、殆ど反応に与らなかった原料を減圧で除去しなければならない。更に、ポリシロキサン鎖が長くなると全体に(メタ)アクリル基の含有量が低くなり、基材との密着性が低くなりやすいこと、アクリル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を改質する際、結果的には反応性が低くなると言った数々の問題点もあった。

10

【0004】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、アクリル系樹脂改質剤等として有用であり、また簡便かつ安価に、しかも、低分子シロキサンの副生を可及的に防止することができる、(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法を提供することを目的とする。

20

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、以下に示すように、 γ -ジヒドロキシジオルガノポリシロキサンと(メタ)アクリロキシ基含有シランとを脱アルコール反応させるといった非常に簡便な方法により、(メタ)アクリロキシ基をシロキサン骨格に持ったポリマー、即ち、ポリマー末端および/またはポリマー中に(メタ)アクリロキシ基含有有機基を有するオルガノポリシロキサンが得られること、しかも本化合物はアルコキシ基をポリマー内に有しているため、各種基材に対して接着性があり、耐久性にも優れていること、また原料の γ -ジヒドロキシジオルガノシロキサンは安価であり、もう一方の原料である(メタ)アクリロキシプロピルアルコキシシランもまた、シラン架橋型アクリル樹脂の原料や不飽和ポリエステル樹脂のカップリング剤、UV・EB系コーティング剤の添加剤として工業的に大量生産されているために安価であるというメリットも有している。

30

【0006】

即ち、本発明は、

(A) 下記一般式(1)で示される γ -ジヒドロキシジオルガノポリシロキサンと(B) 下記一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシ基含有シランとを、(A)成分と(B)成分とのモル比(A)/(B)を0.5 (A)/(B) 2.0の範囲とし、酸性または塩基性触媒を(A)成分と(B)成分の合計量の100ppm以下の量で存在させ、減圧下にて反応させて、下記一般式(2)のOR¹基のR¹に由来するR¹OHを除去しながら縮合反応を完結させ、下記一般式(3)で示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロキサン分子内に含有するオルガノポリシロキサン、下記一般式(4)で示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロキサン末端に含有するオルガノポリシロキサン、または下記一般式(3)で示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロキサン分子内および下記一般式(4)で示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基をシロキサン末端に含有するオルガノポリシロキサンを得ることを特徴とする(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法

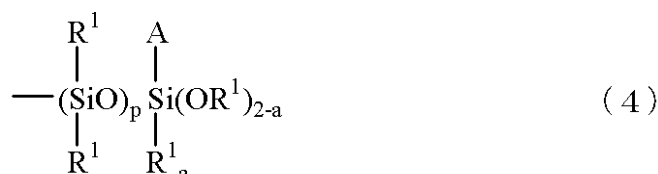
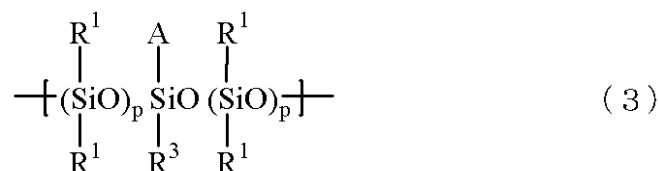
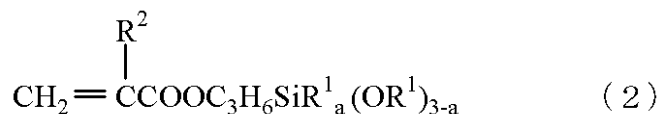
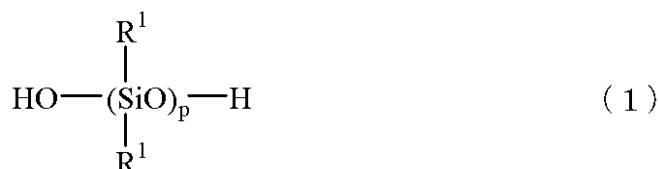
40

を提供する。

【0007】

【化3】

50



(ここで、 R^1 は置換又は非置換の炭素数1～6の1価炭化水素基、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。aは0または1の正数であり、pは5 ≤ p ≤ 20の正数を表す。更に、Aは $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{COOC}_3\text{H}_6$ を示し、 R^3 は R^1 または OR^1 を表す。)

【0009】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0010】

本発明のオルガノポリシロキサンの製造方法において、一方の出発原料(A)は下記一般式(1)で示される、ジヒドロキシジオルガノポリシロキサンである。

【0011】

【化4】



【0012】

ここで、 R^1 は置換又は非置換の炭素数1～6の1価炭化水素基であり、 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリアル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；或いは、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基などを挙げることができる。これらの中で、特に90モル%以上がメチル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基であることが工業的に好ましい。また、pは5 ≤ p ≤ 20の正数を表すが、好ましくは10 ≤ p ≤ 500の正数である。pが5より小さいとシラノールが不安定であるために、(B)成分との反応と同時に、自己縮合反応が起こり、その結果サイクリックスが副生し、また2000を超える(B)成分との反応性が低下するので、好ましくは10 ≤ p ≤ 500である。原料(A)である一般式(1)の具体例としては下記のをあげることが出来る。

【0013】

10

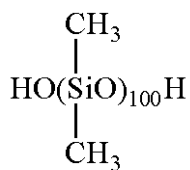
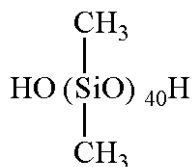
20

30

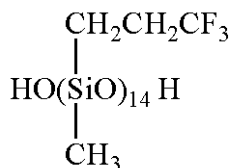
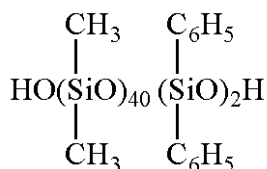
40

50

【化5】



10



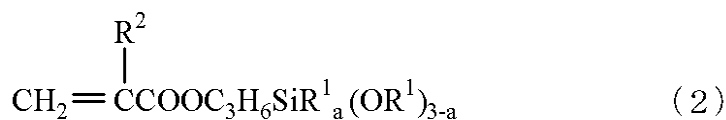
20

【0014】

次に、他方の原料(B)は、下記一般式(2)で示される(メタ)アクリロキシ基含有シランである。

【0015】

【化6】



30

【0016】

ここで、 R^1 は上記と同様であるが、式(2)においては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。 R^2 は水素原子或いはメチル基を表す。なお、 $-\text{OR}^1$ で表されるアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などがあげられるが、メトキシ基が最も好ましい。具体的には式(2)のシランとして下記のを例示することが出来る。

【0017】



40

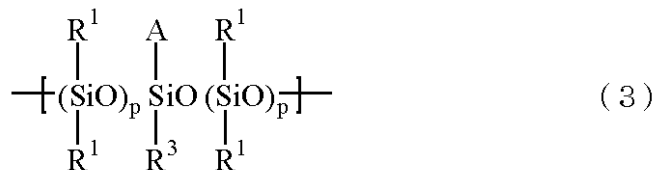
【0018】

50

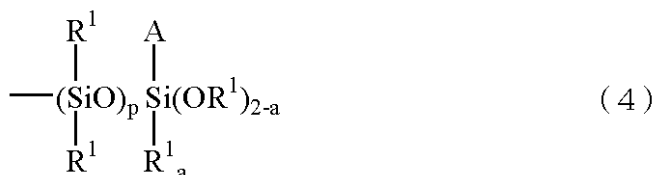
上記 (A) 成分と (B) 成分とを反応させることにより、下記一般式 (3) で示される (メタ) アクリロキシ基含有有機基がシロキサン分子内に含有および/または下記一般式 (4) で示される (メタ) アクリロキシ基含有有機基がシロキサン末端に含有した (メタ) アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンが得られる。

【0019】

【化7】



10



【0020】

ここで、 R^1 、 R^3 、 p は上記と同様である。また、 A は $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 \text{COOC}_3\text{H}_6$ を示し、 R^2 は上記と同様である。

20

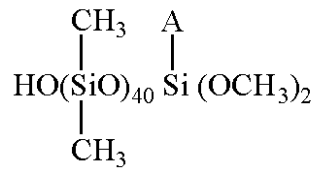
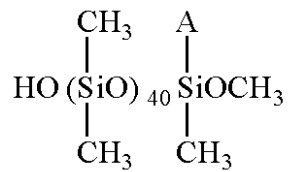
【0021】

一般式 (4) で示される (メタ) アクリロキシ基含有ポリシロキサンの末端基は、式 (4) で示されるポリマー末端を少なくとも1つ含んでいれば、他方の末端基は任意であり、例えばジアルキルヒドロキシシリル基、トリアルキルシリル基、アルキルジアルコキシシリル基、ジアルキルアルコキシ基等が例示されるが、安定性の点からジアルキルヒドロキシシリル基、トリアルキルシリル基、アルキルジアルコキシシリル基が好ましい。一般式 (4) で示されるポリマー末端を1個以上含む (メタ) アクリロキシ基含有ポリシロキサンの例としては以下のものが例示される。

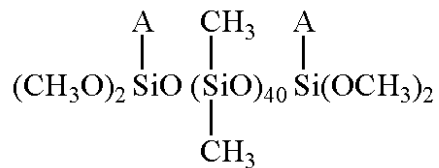
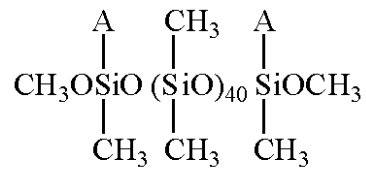
【0022】

【化8】

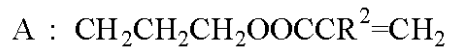
30



10



20



【 0 0 2 3 】

一般式(3)で示されるポリマー中に(メタ)アクリロキシ基含有有機基を有するオルガノポリシロキサンの末端基としては、前述の一般式(4)もしくはヒドロキシル基、アルコキシ基(-OR¹)、アルキル基(-R¹)が挙げられる。更に、1分子中に(メタ)アクリル基含有有機基は1個以上であれば何個でも存在しても良い。

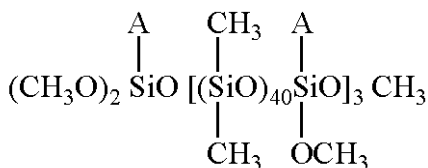
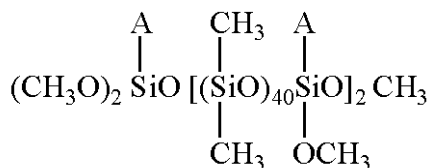
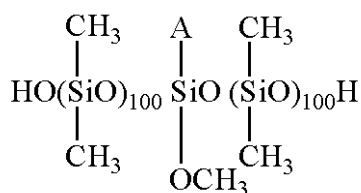
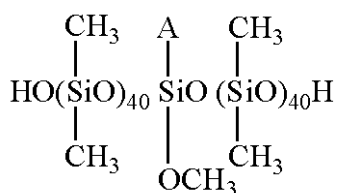
【 0 0 2 4 】

本発明で得られる(メタ)アクリロキシ基含有ポリシロキサンの具体的なものとして下記のもの为例示することが出来る。

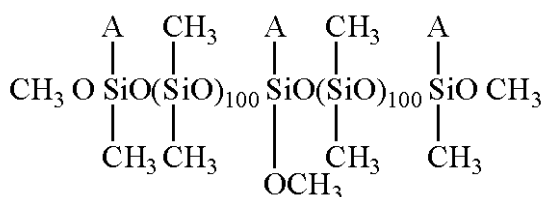
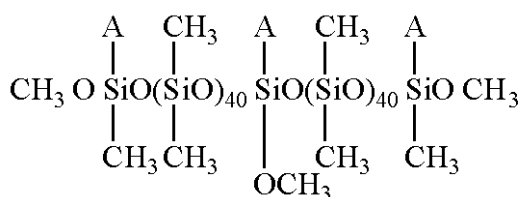
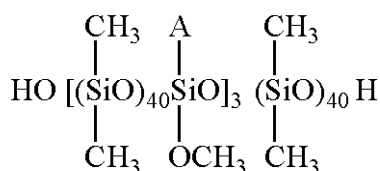
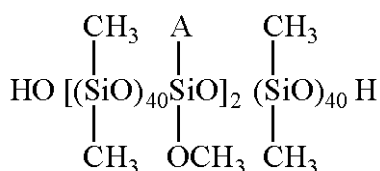
【 0 0 2 5 】

【 化 9 】

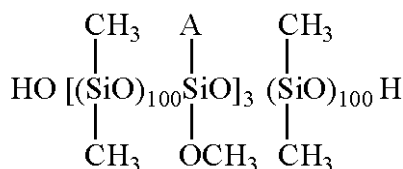
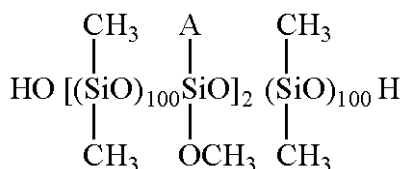
30



10



20



【 0 0 2 6 】

(A)成分と(B)成分の反応条件は、(A)成分のシラノールの反応性、(B)成分のアルコキシ基の反応性にもよるが、一般に50~140の反応温度で1~10時間行うことが好ましい。140を越えると、反応中(メタ)アクリル基がラジカル重合することがある。この反応により、容易に一般式(3)或いは(4)で示される(メタ)アクリロキシ基含有ポリシロキサンを得ることができる。本反応は無触媒でも縮合生起するが、さらに反応を速やかに完結させるために、微量の酸性或いは塩基性の触媒を使用することも出来る。その際に添加することの出来る量としては、(A)成分と(B)成分の合計量に対して100ppm以下が好ましい。副生するアルコールは縮合触媒を使用した場合、その影響によりエステル結合を切断する可能性があるため、減圧下或いは窒素通気下でアルコールを除去しながら反応させることが好ましい。溶媒は特に必要ないが、(A)成分の粘度が高い場合は、トルエン、キシレン等の溶媒を用いて反応をおこなっても良い。

30

40

【 0 0 2 7 】

(A)成分と(B)成分の反応のモル比(A)/(B)は、2を越える場合は、(メタ)アクリロキシ基を含有しないポリシロキサンが残ってしまい、また、0.5を下回ると、原料であるジアルコキシシランが残存してしまうため、好ましくは0.5(A)/(B)2.0であり、より好ましくは0.6(A)/(B)2.0である。0.5<(A)/(B)の反応では、生成物の一部として、片末端に(メタ)アクリロキシ基含有基、片末端にシラノール基が残った(メタ)アクリロキシ基含有ポリシロキサンが得られる。このポリシロキサンは比較的反応性に富み、各種基材との密着がより強く行われる反面、ポリシロキサンでの保存が必要な際、保存の条件によっては経時の粘度上昇をきたすと

50

きがあるので、必要に応じてトリメチルシラノール、N, O - (ビストリメチルシリル)アセトアミドのようなシリル化剤や、ジメチルジメトキシシランのような2官能のアルコキシシランと反応させることにより、もう一方の末端をトリメチルシリル基やジメチルメトキシシリル基といった反応性のない、もしくは比較的low反応性の基に変換することも可能である。また、保存安定性を高める為に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等の低級アルコールを微量添加することも出来る。さらに、(メタ)アクリル基と反応しないアルコキシシランを併用することも可能で、フェニルアルコキシシラン、フルオロアルキルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等が例示される。

【0028】

10

【発明の効果】

本発明により得られる(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンは、各種アクリル樹脂改質剤またはEB・UV系コーティング製品の主剤或いは添加剤として、密着性に優れた潤滑性、撥水性、レベリング性、離型性、耐湿性等を付与することができるものである。また、ラジカル重合系樹脂と共重合することにより、成型物、ラミネート、塗料、繊維等の処理剤組成物として幅広く応用されるものである。本発明の(メタ)アクリロキシ基含有オルガノポリシロキサンの製造法は、単純なプロセスにより短時間、安価で、低分子シロキサンの副生成も殆ど無く、工業的に有用である。

【0029】

【実施例】

20

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによってのみ限定されるものではない。なお、実施例中の粘度及び屈折率はすべて25における値である。

²⁹Si-NMRによる構造解析

サンプル1.5g、トルエン1.35g、ベンゼン-d⁶ 0.15g、緩和試薬としてのトリス-(2,4-ペンタンジオネート)クロミウム0.04gを均一に溶解し、直径10mmのサンプルチューブに満たし、Lambda 300WB(JEOL)を用い、600~3000回積算することにより²⁹Si-NMRのピークを観測した。

【0030】

[参考例1]

30

エステルアダプター、冷却管、及び温度計を備えた500mlガラスフラスコに(A)成分としての平均構造式(5)で示される、ジヒドロキシジメチルシロキサン297.8g(0.1mol)

【0031】

【化10】



40

【0032】

及び(B)成分としての3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン24.8g(0.1mol)を仕込み、窒素通気下で120で3時間反応させた。エステルアダプターには脱メタノール反応によるメタノールの留出がみられた。反応終了後、得られた生成物(A-1)について、²⁹Si-NMRによる構造同定を行なった。その結果、原料である3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのピーク(-43.44ppm)は消滅しており、すべてのシランが反応していた。

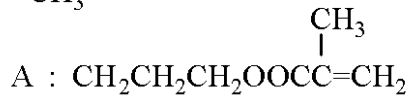
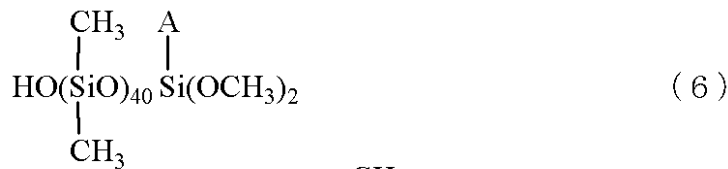
【0033】

この分析結果と、反応経路から、以下の平均構造式(6)で示されるものであることが判った。揮発分、屈折率、粘度の測定結果を表1に示す。

50

【0034】

【化11】



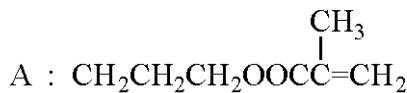
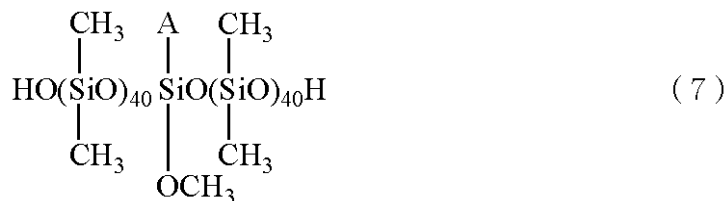
【0035】

【参考例2】

【参考例1】で、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12.4g(0.05mol)とし、50%水酸化カリウム水溶液を1.2mg(KOH:全体の約2ppmに相当)とした以外は参考例1と同様の操作を行ない、120、3時間反応を行い、酢酸を当量添加して生成物A-2を得た。得られた生成物について、²⁹Si-NMRによる構造同定を行なったところ、以下の平均構造式(7)で示されるものであることが判った。揮発分、屈折率、粘度の測定結果を表1に示す。

【0036】

【化12】



【0038】

【実施例1】

【参考例1】の反応を50mmHgの減圧下、80、3時間行ったところ、式(6)に近似したポリシロキサンA-3が得られた。揮発分、屈折率、粘度の測定結果を表1に示す。

【0039】

【参考例3】

【参考例1】の反応前に50%水酸化カリウム水溶液を1.2mg(KOH:全体の約2ppmに相当)加え、100、3時間反応を行い、酢酸を当量添加して、式(6)に近似したポリシロキサンA-4を得た。揮発分、屈折率、粘度の測定結果を表1に示す。

【0040】

【参考例4】

【参考例2】で、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11.7g(0.05mol)とした以外は参考例2と同様の操作を行なった。生成物を(A-5)とする。得られた生成物について、²⁹Si-NMRによる構造同定を行なったところ、以下の平均構造式(8)で示されるものであることが判った。揮発分、屈折率、粘度の測定結果を表1に示す。

【0041】

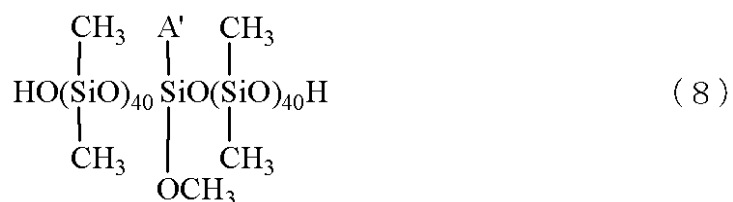
【化13】

10

20

30

40



【0042】

[比較例1]

[参考例1]の反応前に50%水酸化カリウム水溶液を0.12g (KOH:全体の約200ppmに相当)加え、80℃まで加熱したところ、30分でゲル化した。

【0043】

[比較例2]

[比較例1]の反応を50mmHgの減圧下、3時間行い、酢酸を当量添加したところ、かなり粘潤な無色透明の油状物A-6(かなり重合していてゲル化寸前)が得られた。揮発分、屈折率、粘度の測定結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

	参考例 1	参考例 2	実施例 1	参考例 3	参考例 4	比較例 2
(メタ)アクリロキシ基含有 ポリシロキサン	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
揮発分 (%) (105℃/3時間)	0.7	0.6	0.3	1.5	0.7	2.0
粘度 (mm ² /S)	67	81	83	71	72	3800
屈折率	1.4062	1.4061	1.4063	1.4062	1.4049	1.4066

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 大沢 芳人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開昭60-123518(JP,A)
特開昭63-227670(JP,A)
特開昭58-167606(JP,A)
特開平06-049212(JP,A)
特開平06-009783(JP,A)
特開昭64-001762(JP,A)
特開平07-224169(JP,A)
特開平02-080415(JP,A)
特開平11-080169(JP,A)
特開昭61-127718(JP,A)
特開平06-145357(JP,A)
特開2001-139689(JP,A)
特開昭53-118500(JP,A)
特公昭50-031041(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62

CA(STN)

REGISTRY(STN)