

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4012680号  
(P4012680)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl. F I  
**C07F 7/18 (2006.01)** C O 7 F 7/18 W  
 C O 7 F 7/18 X

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-327558 (P2000-327558)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成12年10月26日(2000.10.26)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-128790 (P2002-128790A)		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5月9日(2002.5.9)	(74) 代理人	100084308
審査請求日	平成15年5月22日(2003.5.22)		弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	小材 利之
			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
		(72) 発明者	原 寛保
			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

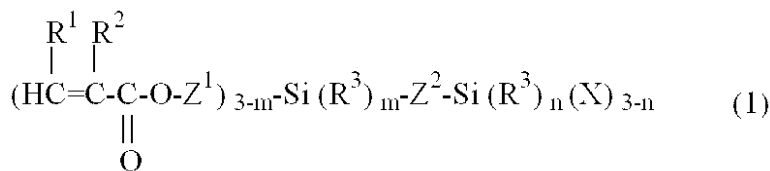
(54) 【発明の名称】 有機ケイ素化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



[式中、R<sup>1</sup>は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、

R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基、

R<sup>3</sup>は同一又は異なってもよい炭素数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素基、

Xはアルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基およびアシルオキシ基からなる群より選択される加水分解性基、

Z<sup>2</sup>は酸素原子又は同一若しくは異なってもよい炭素数1~10の非置換若しくは置換の2価炭化水素基、

Z<sup>1</sup>は、Z<sup>2</sup>が酸素原子のとき、-R<sup>4</sup>-又は-R<sup>4</sup>O-(R<sup>4</sup>は同一又は異なってもよい炭素数1~10の非置換又は置換の2価炭化水素基)であり、Z<sup>2</sup>が同一若しくは異なってもよい炭素数1~10の非置換若しくは置換の2価炭化水素基のとき、-R<sup>4</sup>-、-R<sup>4</sup>O-又は-R<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO-(R<sup>4</sup>は前記のとおりである。)であり、

$m$ は、 $Z^2$ が酸素原子のとき、0又は1であり、 $Z^2$ が同一若しくは異なってもよい炭素数1~10の非置換若しくは置換の2価炭化水素基、かつ、 $Z^1$ が $-R^4-$ 又は $-R^4O-$ ( $R^4$ は前記のとおりである。)のとき、0、1又は2であり、 $Z^2$ が同一若しくは異なってもよい炭素数1~10の非置換若しくは置換の2価炭化水素基、かつ、 $Z^1$ が $-R^4(CH_3)_2SiO-$ ( $R^4$ は前記のとおりである。)のとき、0又は1であり、

$n$ は0、1又は2である。]

で表される有機ケイ素化合物。

【請求項2】

前記加水分解性基がアルコキシ基およびアルケニルオキシ基からなる群より選択され、その炭素数が1~6である請求項1に係る有機ケイ素化合物。

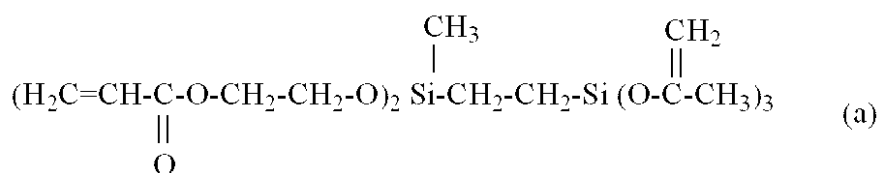
10

【請求項3】

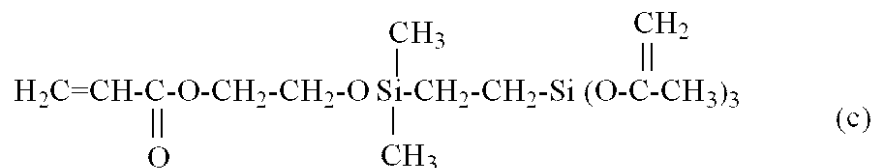
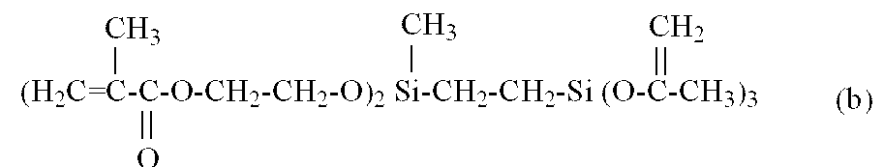
前記 $R^4$ が同一又は異なってもよい炭素数1~6の非置換又は置換の2価炭化水素基である請求項1または2に係る有機ケイ素化合物。

【請求項4】

【化2】

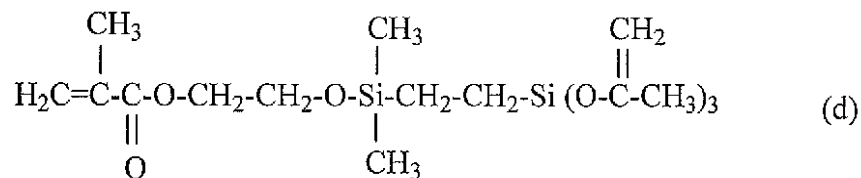


20

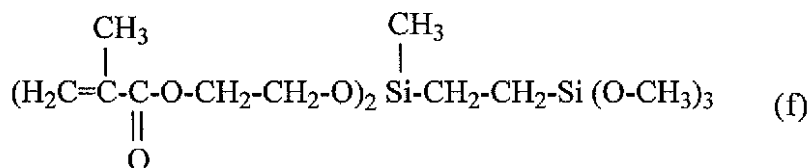
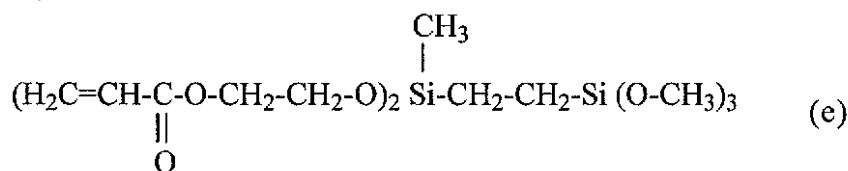


30

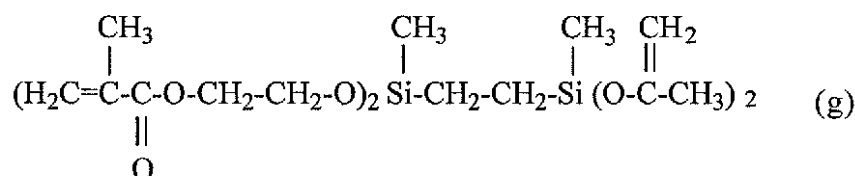
【化3】



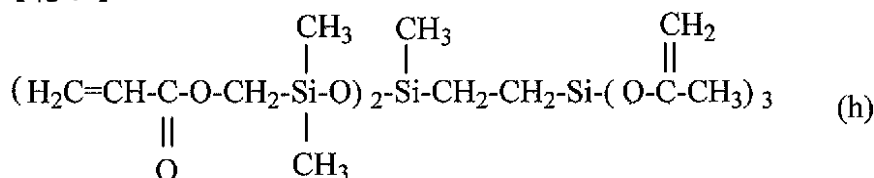
【化4】



10



【化5】



20

からなる群より選択される有機ケイ素化合物である請求項1～3のいずれか1項に係る有機ケイ素化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規の化合物に関するものであり、詳細には光重合と空気中の湿気を吸って硬化する2つの硬化機構を有して、シリコン組成物に含有させると架橋剤として作用する有機ケイ素化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

光重合性シリコン化合物についてはすでにいろいろなものが開発され、これらは紫外線硬化型の接着剤や型取り剤等に利用されている。また、光重合性と空気中の湿気を吸って硬化(縮合タイプ)する2つの硬化機構を持つ接着剤も、現在広く使用されている。しかしながら、この2つの硬化機構を持つ組成物に使用される架橋剤は、光重合性と縮合硬化性のバランスをとるのが難しくどちらかの硬化性に偏った材料となっている。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の課題は、シリコン組成物に含有させると、光重合性と縮合硬化性のバランスを上手くとることができる有機ケイ素化合物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは架橋剤について鋭意検討を行った結果、1分子中にケイ素原子を二つ以上含有させて、光重合性基と縮合硬化性基をそれぞれ別個のケイ素原子に結合させてそれぞれに光重合と縮合硬化を分担させることで、光重合性と縮合硬化性のバランスを上手くと

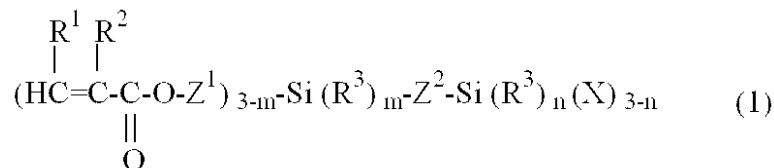
50

ることができることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式(1)

【0005】

【化6】



【0006】

[式中、R<sup>1</sup>は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>3</sup>は同一又は異なってもよい炭素数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素基、Xは加水分解性基、Z<sup>1</sup>は-R<sup>4</sup>-、-R<sup>4</sup>O-又は-R<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO-(R<sup>4</sup>は同一又は異なってもよい炭素数1~10の非置換又は置換の2価炭化水素基)、Z<sup>2</sup>は酸素原子又は同一若しくは異なってもよい炭素数1~10の非置換若しくは置換の2価炭化水素基、mは0、1又は2であり、nは0、1又は2である。]で表される有機ケイ素化合物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の有機ケイ素化合物は一般式(1)で表わされる化合物であり、式中、R<sup>1</sup>は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基であり、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基である。R<sup>3</sup>は同一又は異なってもよい炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の非置換又は置換の1価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>において置換1価炭化水素基としては、クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-プロモエチル基、1,1-ジクロロプロピル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等のハロゲン置換1価炭化水素基等が挙げられ、非置換の1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられ、好ましくはアルキル基、アリール基である。

【0008】

Xは加水分解性基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基等の炭素数1~6、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基や低級アルケニルオキシ基等が好ましいものとして挙げられ、さらにジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基やアセトキシ基等のアシロキシ基等が挙げられる。

【0009】

Z<sup>1</sup>は-R<sup>4</sup>-、-R<sup>4</sup>O-又は-R<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO-で表わされ、R<sup>4</sup>は同一又は異なってもよい炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の非置換又は置換の2価炭化水素基であり、R<sup>4</sup>において置換2価炭化水素基としてはクロロメチレン基、ジクロロメチレン基、クロロエチレン基等のハロゲン置換アルキレン基等が挙げられ、非置換2価炭化水素基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基やフェニレン基等のアリーレン基等が挙げられる。Z<sup>2</sup>は酸素原子又は同一若しくは異なってもよい炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の非置換又は置換の2価炭化水素基であり、Z<sup>2</sup>において置換の2価炭化水素基としては前記R<sup>4</sup>で例示したものと同一ものが挙げられ、非置換の2価炭化水素基としては前記R<sup>4</sup>で例示したものと同一ものが挙げられる。またmは0、1又は2であり、nは0、1又は2である。

【0010】

一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物としては、例えば、1分子中に1~3個の(

10

20

30

40

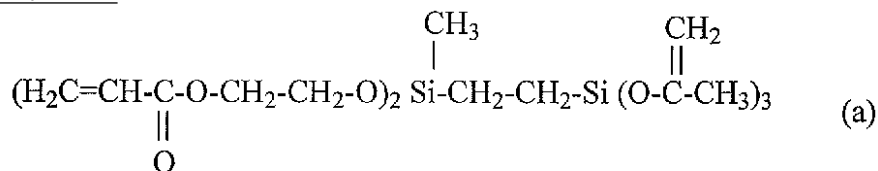
50

メタ) アクリロイルオキシ基とケイ素原子に結合した 1 ~ 3 個のアルコキシ基、アルケニルオキシ基等の加水分解性基とを有する 1 分子中のケイ素原子数が 2 ~ 5 個のオルガノシラン、オルガノシルアルキレン、オルガノシルアリーレン、オルガノシロキサン等の有機ケイ素化合物が挙げられる。

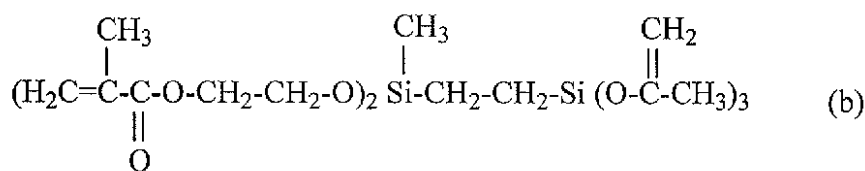
一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物の具体的な構造を次に例示するが、これらに限定されない。

【 0 0 1 1 】

【化 7】



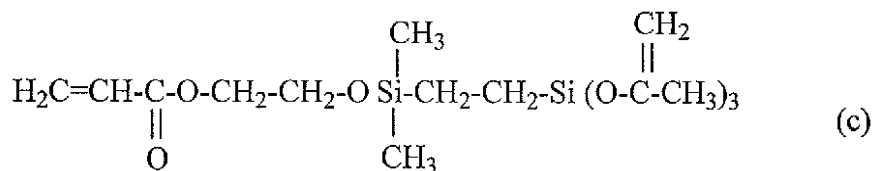
10



20

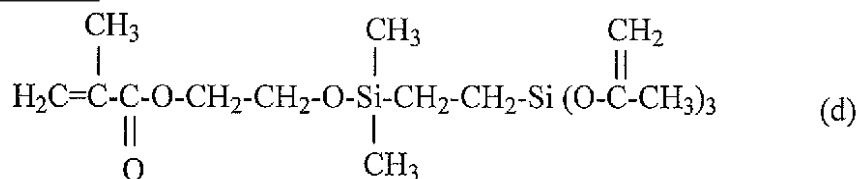
【 0 0 1 2 】

【化 8】



【 0 0 1 3 】

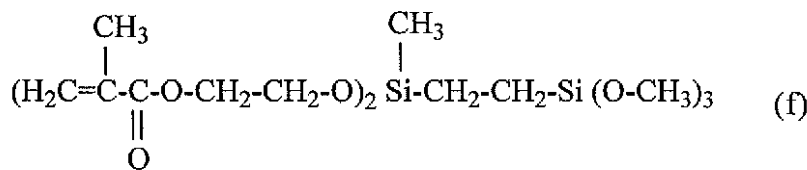
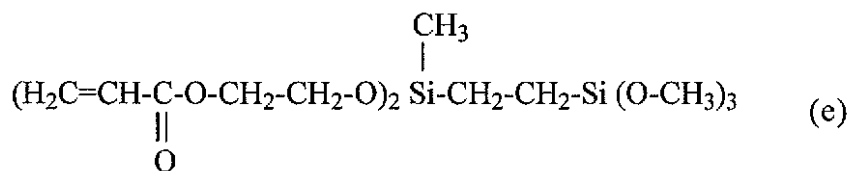
【化 9】



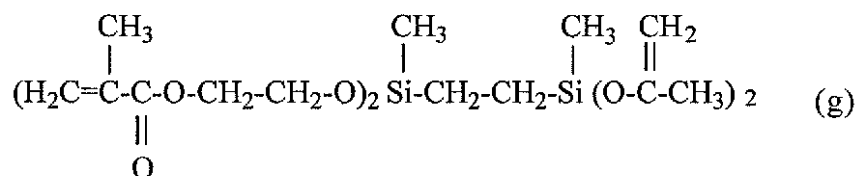
30

【 0 0 1 4 】

【化 10】



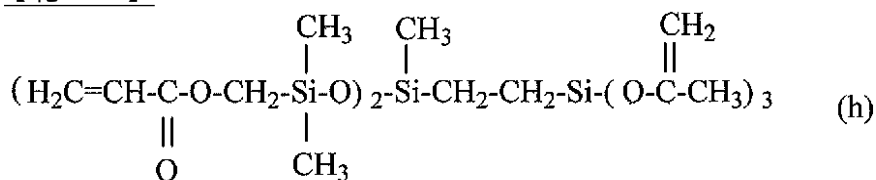
10



【 0 0 1 5 】

【 化 1 1 】

20



【 0 0 1 6 】

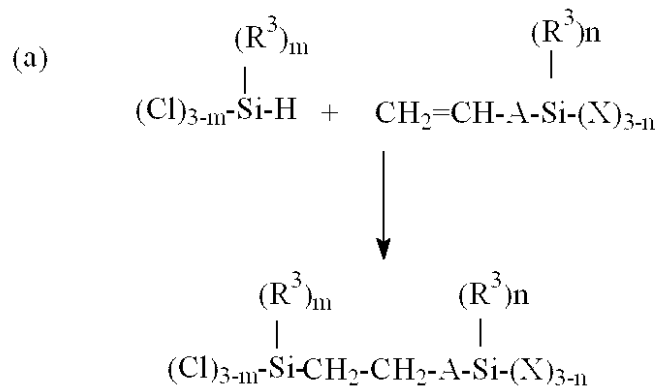
本発明の一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物は、例えば次のようにして製造される。

第一に、下式で示す方法で製造される。

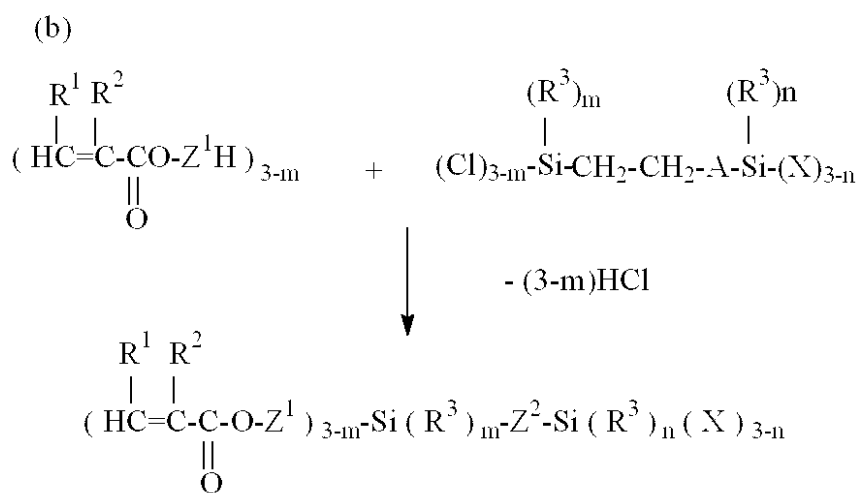
30

【 0 0 1 7 】

【 化 1 2 】



10



20

## 【0018】

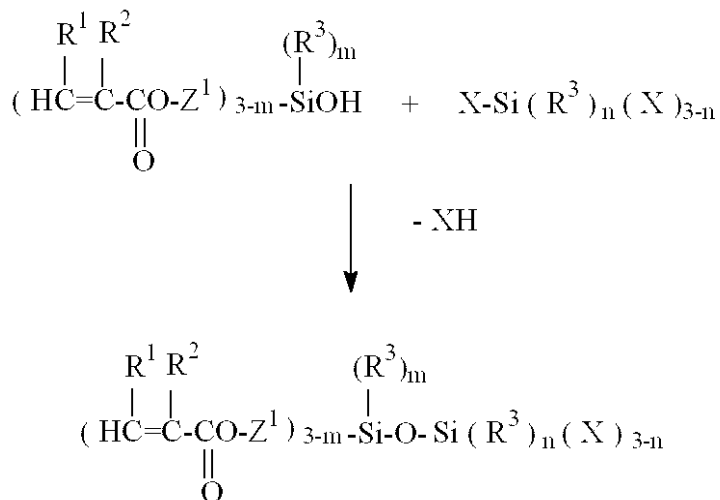
上式中、 $-CH_2-CH_2-A-$ は一般式(1)における $-Z^2-$ に相当し、Aは炭素数1～8のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

第2に、下記式に示す方法で製造される。

30

## 【0019】

## 【化13】



40

## 【0020】

## ・使用法及び用途

本発明の有機ケイ素化合物は光重合性と縮合硬化性の2つの性質を併せ持っているため、シリコン組成物の架橋剤として有用なものであり、例えば接着剤、コーティング剤、

50

ポッティング剤等に使用される。

【0021】

【実施例】

次に本発明を実施例にて具体的に説明する。本発明はこれら実施例に限定されない。

【0022】

実施例 1

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルメタクリレート(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間で未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン238.1g(式(b)、収率：80%)を得た。

10

【0023】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

20

NMR : (0.105ppm, S, 3H, Si - CH<sub>3</sub>) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - )  
 (1.79ppm, S, 9H, O - C - CH<sub>3</sub>) (1.90ppm, S, 6H, = C - CH<sub>3</sub>)  
 (3.86~4.10ppm, broad, 8H, - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - )  
 (4.10, 4.26ppm, d, 6H, O - C = CH<sub>2</sub>) (5.52, 6.08ppm, d, 4H, CH<sub>2</sub> = C)  
 IR : (2800~3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C = C) (1700cm<sup>-1</sup>, C = O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si - OC)

【0024】

実施例 2

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリメトキシシランを88.8g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリメトキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルメタクリレート(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリメトキシシリルエタン221g(式(f)、収率：84%)を得た。

30

【0025】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

40

NMR : (0.105ppm, S, 3H, Si - CH<sub>3</sub>) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - )  
 (1.90ppm, S, 6H, = C - CH<sub>3</sub>)  
 (3.86~4.10ppm, broad, 8H, - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - )  
 (3.3ppm, S, 9H, O - CH<sub>3</sub>) (5.52, 6.08ppm, d, 4H, CH<sub>2</sub> = C)  
 IR : (2800~3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C = C) (1700cm<sup>-1</sup>, C = O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si - OC)

【0026】

実施例 3

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリメトキシシラン

50



を88.8g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリメトキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルアクリレート153g(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルビス(2-アクリロキシエトキシ)シリル-2-トリメトキシシリルエタン209g(式(e)、収率:84%)を得た。

10

## 【0027】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)  
 (1.90ppm, t, 2H, C=CH)  
 (3.86~4.10ppm, broad, 8H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)  
 (3.3ppm, s, 9H, O-CH<sub>3</sub>) (5.52, 6.08ppm, d, 4H, CH<sub>2</sub>=C)  
 IR : (2800~3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C=C)(1700cm<sup>-1</sup>, C=O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si-OC)

## 【0028】

## 実施例4

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジメチルクロロシラン61.7g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジメチルクロロシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジメチルクロロシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルメタクリレート85.4g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-ジメチル(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン206g(式(d)、収率:80%)を得た。

20

30

## 【0029】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)  
 (1.80ppm, s, 3H, C-CH<sub>3</sub>) (1.90ppm, s, 9H, =C-CH<sub>3</sub>)  
 (3.86~4.10ppm, broad, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)  
 (4.0, 4.25ppm, d, 6H, O-C=CH<sub>2</sub>)  
 (5.45, 6.1ppm, d, 2H, CH<sub>2</sub>=C)  
 IR : (2800~3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C=C)(1700cm<sup>-1</sup>, C=O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si-OC)

40

## 【0030】

## 参考例1

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにテトラメトキシシランを152g(1.0mol)、錫ジオクテート1gを投入し80℃まで昇温後、アクリロキシメチルジメチルシラノール160g(1.0mol)を滴下した。滴下終了後、80℃で2時間熟成した。熟成後減圧蒸留を行い92℃/399Pa(3mmHg)でアクリロキシメチルジメチルシロキシトリメトキシシラン182g(収率65%)を得た。

## 【0031】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

50

N M R : (0.105ppm, S, 6H, Si - CH<sub>3</sub>) (3.3ppm, S, 9H, O - CH<sub>3</sub>)  
 (3.63ppm, S, 2H, Si - CH<sub>2</sub> - )  
 (5.58 ~ 6.35ppm, broad, 3H, CH<sub>2</sub> = CH - )  
 I R : (2800 ~ 3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C = C) (1700cm<sup>-1</sup>, C = O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si - OC)

## 【 0 0 3 2 】

## 実施例 5

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシルトエン0.1gを投入した。次にアクリロキシメチルジメチルシラノールを211g(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルピス(アクリロキシメチルジメチルシロキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン225g(式(m)、収率：80%)を得た。

## 【 0 0 3 3 】

上記化合物はN M R及びI Rにより同定された。

N M R : (0.105ppm, S, 15 H, Si-CH<sub>3</sub>) (0.65 ~ 0.79ppm, broad, 4H, - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - )  
 (1.90ppm, S, 9H, = C-CH<sub>3</sub>) (3.63ppm, S, 4H, Si - CH<sub>2</sub> - )  
 (4.10, 4.26ppm, d, 6H, O-C = CH<sub>2</sub>) (5.58 ~ 6.35ppm, broad, 3H, CH<sub>2</sub> = CH - )  
 I R : (2800 ~ 3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C = C) (1700cm<sup>-1</sup>, C = O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si-OC)

## 【 0 0 3 4 】

## 参考例 2

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジメチルクロロシラン61.7g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン66.8g(0.66mol)とブチルヒドロキシルトエン0.1gを投入した。次にアクリロキシメチルジメチルシラノールを105.5g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-ジメチル(アクリロキシメチルジメチルシロキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン213g(収率：80%)を得た。

## 【 0 0 3 5 】

上記化合物はN M R及びI Rにより同定された。

N M R : (0.105ppm, S, 12H, Si-CH<sub>3</sub>) (0.65 ~ 0.79ppm, broad, 4H, - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - )  
 (1.90ppm, S, 9H, = C - CH<sub>3</sub>) (3.63ppm, S, 2H, Si-CH<sub>2</sub> - )  
 (4.10, 4.26ppm, d, 6H, O-C = CH<sub>2</sub>) (5.58 ~ 6.35ppm, broad, 3H, CH<sub>2</sub> = CH - )  
 I R : (2800 ~ 3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C = C) (1700cm<sup>-1</sup>, C = O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si-OC)

## 【 0 0 3 6 】

## 実施例 6

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシ

シシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルアクリレート153g(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルビス(2-アクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン227g(式(a)、収率：80%)を得た。

10

## 【0037】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)  
 (1.90ppm, s, 9H, =C-CH<sub>3</sub>)  
 (3.86~4.10ppm, broad, 8H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)  
 (4.10, 4.26ppm, d, 6H, O-C=CH<sub>2</sub>) (5.58~6.35ppm, broad, 6H, CH<sub>2</sub>=CH-)  
 IR : (2800~3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C=C) (1700cm<sup>-1</sup>, C=O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si-OC)

## 【0038】

20

## 実施例7

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジメチルクロロシラン61.7g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジメチルクロロシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジメチルクロロシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン66.8g(0.66mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルアクリレート76.5g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-ジメチル(2-アクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン206g(式(c)、収率：80%)を得た。

30

## 【0039】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)  
 (1.90ppm, s, 9H, =C-CH<sub>3</sub>)  
 (3.86~4.10ppm, broad, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)  
 (4.10, 4.26ppm, d, 6H, O-C=CH<sub>2</sub>)  
 (5.58~6.35ppm, broad, 3H, CH<sub>2</sub>=CH-)  
 IR : (2800~3000cm<sup>-1</sup>, CH) (1650cm<sup>-1</sup>, C=C) (1700cm<sup>-1</sup>, C=O)  
 (1150cm<sup>-1</sup>, Si-OC)

40

## 【0040】

(応用例)

次に本発明の有機ケイ素化合物をシリコーン組成物の架橋剤として使用した際の応用例を述べる。

3リットルの品川混合攪拌機に分子量20,000の、-ヒドロキシポリジメチルシロキサンを1000g、架橋剤として1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタンを100g、縮合触媒としてテトラメチルグアニジルプロプラトリメトキシシランを5g、UV硬化触媒としてジエトキシアセトフェノンを20g加え、20

50

分間脱泡混合した。脱泡終了後、UV・縮合ダブルキュアタイプの組成物を製造することができた。以下に縮合で硬化した場合と、UVで硬化した場合、及びUV+縮合で硬化させた場合の一般特性を示す。

(1) 硬化前物性

【0041】

【表1】

外観	淡黄色半透明
粘度	2Pa・s
タックフリータイム(分)	8

10

(2) 硬化後物性

【0042】

【表2】

・縮合硬化性

硬化後外観	淡黄色半透明
硬さ(デュロメータータイプA)	27
伸び	60(%)
引張強さ	0.4(MPa)
引張せん断接着強度(ガラス)	0.1(MPa)
硬化後比重	1.01
体積抵抗率	21(TΩ・m)
誘電率(50Hz)	2.2
誘電正接(50Hz)	0.0022

20

30

硬化条件：23 55%RH×7日

【0043】

【表3】

・UV硬化性

硬化後外観	淡黄色半透明
硬さ(デュロメータータイプA)	24
伸び	20(%)
引張強さ	0.1(MPa)
引張せん断接着強度(ガラス)	0.1(MPa)
硬化後比重	1.01
深部硬化性	3.8(mm)
体積抵抗率	0.8(TΩ・m)
誘電率(50Hz)	2.55
誘電正接(50Hz)	0.0057

10

20

硬化条件：高圧水銀灯(80W/cm)、距離10cm、速度1m/minの照射×3回

【0044】

【表4】

・UV+縮合の硬化性

硬化後外観	淡黄色半透明
硬さ(デュロメータータイプA)	26
伸び	50(%)
引張強さ	0.4(MPa)
引張せん断接着強度(ガラス)	0.11(MPa)
硬化後比重	1.01
体積抵抗率	5.0(TΩ・m)
誘電率(50Hz)	2.5
誘電正接(50Hz)	0.0097

30

40

硬化条件：高圧水銀灯(80W/cm)、距離10cm、速度1m/minの照射×3回

+23 55%RH×5日

下記表5に示す各被着体上に本品をコーティングして各硬化条件にて硬化後、爪で接着界面を引っ掻くことで接着性を確認した。その結果を次に示す。

【0045】

【表5】

接着性

	UV硬化	UV+縮合硬化	縮合硬化
アルミニウム	○	○	○
銅	○	○	○
ガラス	○	○	○
エポキシ樹脂	○	○	○
ポリカーボネート	○	○	○
アクリル樹脂	○	○	△
PBT	○	○	△

10

：良好に接着

：若干剥離あり

【0046】

【発明の効果】

本発明の有機ケイ素化合物は、光重合性と空気中の湿気を吸って硬化する縮合硬化性の2つの硬化機構を有しているため、シリコン組成物に含有させると光重合性と縮合硬化性のバランスの良い架橋剤として作用する。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 井上 義文  
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

(72)発明者 後藤 智幸  
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 富永 保

(56)参考文献 特開平01-129019(JP,A)  
特開平06-172473(JP,A)  
特開平10-298489(JP,A)  
特開平08-281865(JP,A)  
特開平05-025278(JP,A)  
特開昭61-028549(JP,A)  
特開昭61-127764(JP,A)  
特開平07-233180(JP,A)  
特開2000-204290(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)