

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96150654

※ 申請日期：96.12.27

※IPC 分類：B01J 7/24 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

脫醇縮合反應用催化劑及使用其之有機聚矽氧烷之製造方法

CATALYST FOR ALCOHOL-LIBERATING CONDENSATION REACTION
AND PREPARATION METHOD OF ORGANOPOLYSILOXANE USING
THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧東麗股份有限公司

DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小林 愈

KOBAYASHI, MASARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目1番3號

1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 杉浦 保志
SUGIURA, YASUSHI
2. 堺 正憲
SAKAI, MASANORI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年12月28日；特願2006-354812
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請案係基於且主張2006年12月28日於日本提出申請之特願2006-354812號之優先權，將其內容引用於此。

本發明係關於含有含四級銨離子之化合物之脫醇縮合反應用催化劑，以及藉由使用其之脫醇縮合反應而製造有機聚矽氧烷的製造方法。

【先前技術】

先前，各種鹼性物質，例如氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋇等鹼性金屬鹽，係用作經由矽原子鍵結羥基、矽原子鍵結烷氧基、或其他之矽原子鍵結官能基之縮合反應製造有機聚矽氧烷等有機矽化合物的催化劑。

另一方面，於日本專利特公昭46-21602號公報、日本專利特公昭47-44040號公報、日本專利特開平4-225031號公報及日本專利特開平5-43694號公報中，已知使用氫氧化四甲基銨化合物，作為使八甲基環四矽氧烷等低分子量之環狀矽氧烷開環聚合，而獲得高分子量之有機聚矽氧烷的催化劑。再者，於日本專利特開2006-328231號公報中揭示有：使兩種三烷氧基矽烷共水解，共縮合而製造梯型或無規型結構的倍半矽氧烷衍生物，於實施例中使用有氫氧化四甲基銨。

又，於日本專利特開昭59-176326號公報中揭示有：於二氧化矽等填充劑之存在下，以氫氧化四級磷化合物與低分子量之二有機矽氧烷的反應混合物作為催化劑，將低分

子量之分子鏈兩末端由羥基封端之二有機聚矽氧烷進行高分子量化的方法。

[專利文獻1]日本專利特公昭46-21602號公報

[專利文獻2]日本專利特公昭47-44040號公報

[專利文獻3]日本專利特開平4-225031號公報

[專利文獻4]日本專利特開平5-43694號公報

[專利文獻5]日本專利特開昭59-176326號公報

[專利文獻6]日本專利特開2006-328231號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，於將鹼性金屬鹽用作縮合反應用催化劑之情形時，反應結束後必須進行以下步驟：將殘存之鹼性金屬鹽中和，藉由過濾等將由此生成之鹽除去。進而，為完全中和鹼性金屬鹽，通常使用稍許過剩之酸性物質，但於該情形時，完成中和後，必須進行除去過剩之酸性物質的步驟。如此，以鹼性金屬鹽作為催化劑之藉由縮合反應製造有機聚矽氧烷的方法，具有如下問題：步驟複雜，又，廢棄物增加。

另一方面，使用氫氧化四甲基銨化合物作為催化劑的低分子量環狀矽氧烷之開環聚合，可避免使用鹼性金屬鹽作為催化劑之情形時所產生的上述問題，但至今為止並未研究過使用該氫氧化四甲基銨化合物催化劑，作為與環狀化合物之開環聚合完全不同之脫醇縮合反應的催化劑。再者，於日本專利特開2006-328231號公報之實施例中使用

之氫氧化四甲基銨，係參與使水解烷氧基矽烷而獲得之矽烷醇脫水縮合的反應，而並未用作脫醇縮合反應之催化劑。

又，以氫氧化四級磷化合物與低分子量之二有機矽氧烷的反應混合物為催化劑，將低分子量之分子鏈兩末端由羥基封端之二有機聚矽氧烷進行高分子量化之情形時，係矽原子鍵結羥基彼此之縮合反應，故必須於高溫・減壓條件下進行，必須使用大量催化劑，因此製造步驟變得複雜。又，氫氧化四級磷化合物具有如下問題：因熱而失去活性後亦殘留於系中，而其除去亦較為困難，故而產品之純度下降，於要求高純度之用途或伴隨矽氫化反應之用途中成為催化劑毒物而無法使用。

本發明係鑒於如此之先前技術現狀而完成者，其目的在於提供一種不必大量使用，且使用後之除去較為容易之脫醇縮合反應用催化劑，藉此，確立一種無需複雜之製造步驟，且廢棄物較少之有機聚矽氧烷的製造方法。

[解決問題之技術手段]

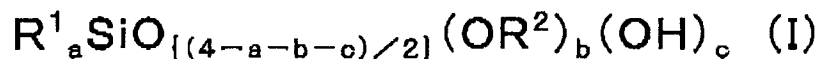
本發明之目的係藉由將含四級銨離子之化合物，用作矽原子鍵結羥基與矽原子鍵結烷氧基之脫醇縮合反應中的催化劑而達成。

作為上述含四級銨離子之化合物，較好的是氫氧化烷基銨化合物或其矽醇鹽。作為上述氫氧化烷基銨化合物，較好的是氫氧化四甲基銨，作為上述氫氧化烷基銨化合物之矽醇鹽，較好的是三甲基銨三甲基矽醇鹽或氫氧化四甲基

銨化合物與有機聚矽氧烷之反應混合物。並且，較好的是上述氫氧化烷基銨化合物係水溶液或醇溶液之形態。

上述脫醇縮合反應用催化劑，可於使下述平均組成式(I)：

[化1]

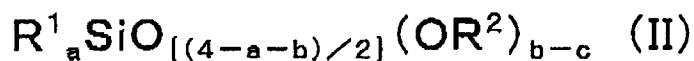


(式中， R^1 及 R^2 分別獨立表示一價烴基；

$0 \leq a < 4$ ， $0 < b < 4$ ， $0 < c < 4$ 及 $c \leq b$ ，其中 $0 < a+b+c < 4$)

所表示之化合物進行脫醇縮合，以製造下述平均組成式(II)：

[化2]



(式中， R^1 、 R^2 、 a 、 b 及 c 與上述相同；

其中， $0 < a+b < 4$)

所表示之有機聚矽氧烷時較好地使用。

上述平均組成式(I)所表示之化合物，較好的是使下述通式(III)：

[化3]



(式中， R^1 及 R^2 與上述相同；

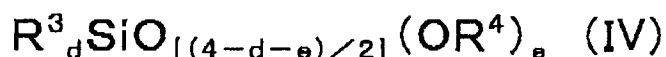
a' 為0、1、2或3， b' 為1、2、3或4，其中， $a'+b'=4$)

所表示之烷氧基矽烷水解而獲得。上述平均組成式(III)

所表示之烷氧基矽烷，較好的是選自四烷氧基矽烷、單有機三烷氧基矽烷、二有機二烷氧基矽烷及該等之混合物所組成之群的烷氧基矽烷。

又，上述脫醇縮合反應用催化劑，亦可於使下述平均組成式(IV)：

[化4]

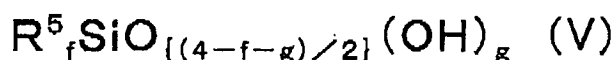


(式中， R^3 及 R^4 分別獨立表示一價烴基；

$0 \leq d < 4$ 及 $0 < e \leq 4$ ，其中 $0 < d+e \leq 4$)

所表示之化合物，與下述平均組成式(V)：

[化5]



(式中， R^5 表示一價烴基；

$0 \leq f < 4$ 及 $0 < g < 4$ ，其中 $0 < f+g < 4$)

所表示之化合物，以上述平均組成式(IV)所表示之化合物中所含之烷氧基之莫耳數大於平均組成式(V)所表示之化合物中所含之羥基之莫耳數的比率進行脫醇縮合，以製造平均組成式(VI)：

[化6]



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 與上述相同， $0 \leq h < 4$ ， $0 \leq i < 4$ 及 $0 \leq j < 4$ ，其中 $0 < h+i+j < 4$)

所表示之有機聚矽氧烷時較好地使用。較好的是上述平均組成式(IV)所表示之化合物為四烷氧基矽烷，上述平均組成式(V)所表示之化合物為於分子鏈兩末端具有矽原子鍵結羥基之二有機聚矽氧烷。

[發明之效果]

本發明之脫醇縮合反應用催化劑無需大量使用，且使用後易於除去。因此，可避免脫醇縮合反應之後處理步驟之複雜化，提高產品之純度，又，可抑制廢棄物之增加。

藉此，本發明之有機聚矽氧烷之製造方法，無需複雜之製造步驟，又可避免使用大量之催化劑。並且，本發明之有機聚矽氧烷之製造方法，並不經由羥基彼此之縮合反應，故高溫・減壓之反應條件有所寬鬆，自該方面考慮亦可避免製造步驟之複雜化。

因此，本發明之脫醇縮合反應用催化劑及使用其之有機聚矽氧烷之製造方法於實用上有利，又，可減小環境負荷。

【實施方式】

本發明之脫醇縮合反應用催化劑係促進矽原子鍵結羥基與矽原子鍵結烷氧基之脫醇縮合反應者，其含有含四級銨離子之化合物。再者，此處之「含有」，除包含僅含有含四級銨離子之化合物之情形，亦包含以含四級銨離子之化合物為主催化劑成分，且含有其他之附加成分的態樣。

作為含四級銨離子之化合物，若具有四級銨基則並無特別限制，較好的是鹼性。作為具有四級銨離子之鹼性化合

物，可列舉氫氧化烷基銨化合物。

作為構成氫氧化烷基銨化合物之烷基，較好的是碳數為1~6之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基等，較好的是碳數較小者，尤其好的是甲基。因此，作為氫氧化烷基銨化合物，可列舉：氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨等，尤其好的是氫氧化四甲基銨。

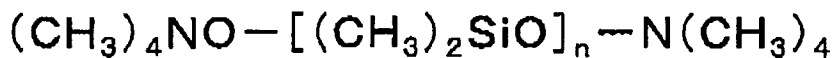
氫氧化烷基銨化合物之矽醇鹽亦可用作含四級銨離子之化合物。

作為氫氧化烷基銨化合物之矽醇鹽，例如可列舉：四甲基銨三甲基矽醇鹽、四乙基銨三甲基矽醇鹽、四丙基銨三甲基矽醇鹽、四甲基銨三乙基矽醇鹽、四乙基銨三乙基矽醇鹽、四丙基銨三乙基矽醇鹽、四甲基銨三丙基矽醇鹽、四乙基銨三丙基矽醇鹽、四丙基銨三丙基矽醇鹽等，尤其好的是四甲基銨三甲基矽醇鹽 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ 。作為該等矽醇鹽，可使用藉由任意方法而製造者，例如，可藉由氫氧化四烷基銨化合物與矽烷醇化合物之脫水反應而製備。

作為氫氧化烷基銨化合物之矽醇鹽，亦可使用氫氧化烷基銨化合物與有機聚矽氧烷之反應混合物。有機聚矽氧烷，若可與氫氧化烷基銨化合物之羥基反應，則並無特別限制，例如可列舉：六甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷等直鏈狀聚矽氧烷，以及十甲基環五矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、六甲基環三矽氧烷等環狀矽氧烷等。較好的反應混

合物之例係以下式：

[化7]



(式中，n表示1以上之整數)所表示者。

本發明之脫醇縮合反應用催化劑，可為含有一種含四級銨離子之化合物者，又，亦可為併用兩種以上者。

於使用氫氧化四烷基銨化合物作為含四級銨離子之化合物之情形時，作為氫氧化四烷基銨化合物，可使用藉由任意方法而製造者。例如，氫氧化四烷基銨化合物，可如日本專利特開昭61-190085號公報中所揭示，藉由如下電解方法製造：將四烷基銨鹵化物等四烷基銨化合物之水溶液，藉由氟碳系陽離子交換膜供給至分為陽極室與陰極室之電解槽之陽極室，於該陽極室中供給水並電解，其後，自陰極室取出四烷基銨氫氧化物之水溶液。

上述氫氧化四烷基銨，就穩定性之觀點而言，較好的是於適當之溶劑中稀釋後使用，尤其好的是水溶液或醇溶液之形態。

於本發明之有機聚矽氧烷之製造方法中，於作為催化劑之含四級銨離子之化合物、較好的是氫氧化烷基銨化合物或其矽醇鹽之存在下，藉由矽原子鍵結羥基與矽原子鍵結烷氧基之脫醇縮合反應而合成有機聚矽氧烷。於本發明之有機聚矽氧烷之製造方法中，並不經由必需高溫・減壓條件之矽原子鍵結羥基彼此之縮合反應，故可更容易地製造