



(21)申請案號：111142850

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08G77/38 (2006.01)

B01J27/053 (2006.01)

B01J27/08 (2006.01)

B01J31/02 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/25 日本

2021-191105

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：土田理 TSUCHIDA, OSAMU (JP)；白神健人 SHIRAKAMI, KENTO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 27 頁

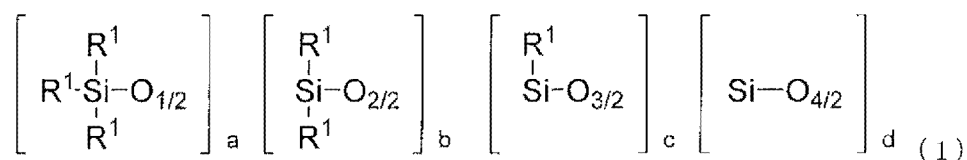
(54)名稱

含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法

(57)摘要

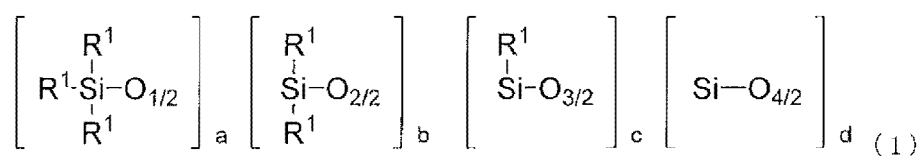
本發明藉由將不使用質子酸的酯化應用於有機聚矽氧烷等含矽化合物，提供新穎的合成方法。本發明的目的在於提供一種基於新穎的酯化方法的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法。一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，所述製造方法的特徵在於包括如下步驟：使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為1.0以上的量的(B)(甲基)丙烯酸於相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為0.005~0.1的量的(C)鐵化合物的存在下反應，獲得所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

[化 1]



(式中，R¹相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1~10的一價烴基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)，R¹中的至少一個為含有羥基的基，a為2以上的正數，b為0或正數，c為0或正數，d為0或正數，及2≤a+b+c+d≤1,000)

特徵化學式：

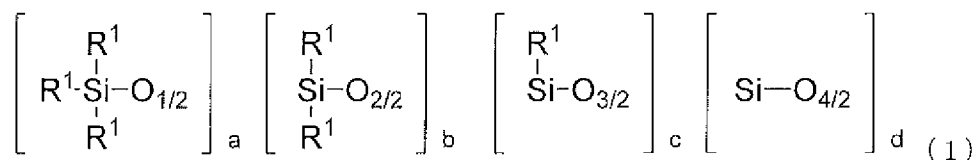


【發明摘要】

【中文發明名稱】含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法

【中文】本發明藉由將不使用質子酸的酯化應用於有機聚矽氧烷等含矽化合物，提供新穎的合成方法。本發明的目的在於提供一種基於新穎的酯化方法的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法。一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，所述製造方法的特徵在於包括如下步驟：使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為1.0以上的量的(B)(甲基)丙烯酸於相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為0.005~0.1的量的(C)鐵化合物的存在下反應，獲得所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

[化 1]

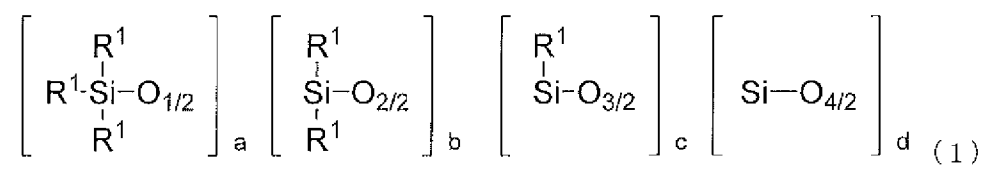


(式中，R¹相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1~10的一價烴基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)，R¹中的至少一個為含有羥基的基，a為2以上的正數，b為0或正數，c為0或正數，d為0或正數，及2≤a+b+c+d≤1,000)

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種自由基聚合性有機聚矽氧烷的製造方法。

【先前技術】

【0002】對液狀的樹脂組成物施加能量使其硬化的方法是一般廣泛普及的技術，於大量的領域中用於塗層或成形物等的製作。於該硬化所需的能量中可利用熱或紫外線等放射線。於熱硬化的情況下，藉由將利用熱而活化的觸媒調配至作為基礎的樹脂中並施加熱，來獲得硬化物。於放射線硬化的情況下，藉由對調配了利用紫外線等放射線而活化的光起始劑的組成物照射放射線來進行硬化。

【0003】作為利用放射線進行的硬化中所利用的代表性官能基，可列舉(甲基)丙烯醯基、巰基、環氧基等。(甲基)丙烯醯基藉由利用自由基的聚合反應形成交聯，巰基於與烯基共存的情況下藉由自由基產生烯-硫醇反應。環氧基利用酸進行陽離子聚合。

【0004】於此種利用放射線進行的硬化中可使用各種樹脂，作為其中之一，可列舉矽酮。矽酮是以連續的矽氧烷鍵為主鏈，並於側鏈具有甲基等有機基的有機聚矽氧烷的總稱。矽酮的耐熱性、耐寒性、耐化學品性、電氣絕緣性、脫模性等優異，可製成油狀、橡膠狀、樹脂狀等各種形態，放射線硬化性的矽酮為矽酮橡膠、剝離紙用矽酮、硬塗層用矽酮等硬化物的原料。

【0005】含有(甲基)丙烯醯基作為放射線聚合性基的有機聚矽氧烷可用作剝離塗層或硬塗層、以及表面張力的調整劑。於該基礎材料中調配光聚合起始劑，於腔室內進行氮氣沖洗的同時照射放射線以使藉由放射線產生的自由基效率良好地反應，藉此獲得硬化物。

【0006】關於此種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，迄今為止進行了若干研究。於專利文獻 1 中，將環氧改質有機聚矽氧烷作為原料，並使(甲基)丙烯酸與環氧基反應，藉此製造含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。但是，於該情況下，伴隨環氧的開環而產生羥基，藉此生成物的黏度會變高，因此就操作的觀點而言留有課題。

【0007】於專利文獻 2、專利文獻 3 中提出如下方法：於原料中使用含有羥基的有機聚矽氧烷，並使(甲基)丙烯酸進行酯化反應，藉此於矽氧烷主鏈導入(甲基)丙烯醯基。該方法的問題點在於，用於酯化的強酸不僅會引起酯鍵形成，亦會引起矽氧烷鍵的裂解，從而極難控制反應條件。

【0008】於專利文獻 4、專利文獻 5 中，藉由水解縮合將具有(甲基)丙烯醯基的矽烷材料低聚物化，然後與具有二甲基單元的其他矽低聚物一起聚合，來合成目標有機聚矽氧烷。但是，作為原料的具有(甲基)丙烯醯基的矽烷的合成繁雜，需要藉由蒸餾進行精製，但若不精密地控制條件，則存在(甲基)丙烯醯基容易聚合的問題。

【0009】如專利文獻 2、專利文獻 3 中的利用酯化進行的合成若容

易更簡便地控制製造時的條件，則實用性會變高。因此對不使用硫酸等強質子酸而可實施酯化的先前技術進行了調查。就此，可獲得若干技術資訊，確認到實施將通用的金屬鹽設為觸媒的酯化(專利文獻 6~專利文獻 9)。但是，該些均始終以不包含矽的有機化合物為基質來實施，關於針對有機聚矽氧烷等含矽化合物的效果並無爭議。此外，於該些文獻中亦未提及於(甲基)丙烯酸等自由基聚合性高的基質中的應用。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 [專利文獻 1]日本專利特公平 5-83570 號公報

[專利文獻 2]日本專利特公平 6-81826 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 3780113 號

[專利文獻 4]日本專利第 2778403 號

[專利文獻 5]日本專利第 3176010 號

[專利文獻 6]日本專利第 3933588 號

[專利文獻 7]日本專利第 4612547 號

[專利文獻 8]日本專利第 4092406 號

[專利文獻 9]日本專利特開 2008-174483 號公報

【發明內容】

【0011】 [發明所欲解決之課題]

本發明是鑒於所述問題而完成，藉由將不使用質子酸的酯化應用於有機聚矽氧烷等含矽化合物，可提供新穎的合成方法。於本

發明中，目的在於提供一種基於新穎的酯化方法的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法。

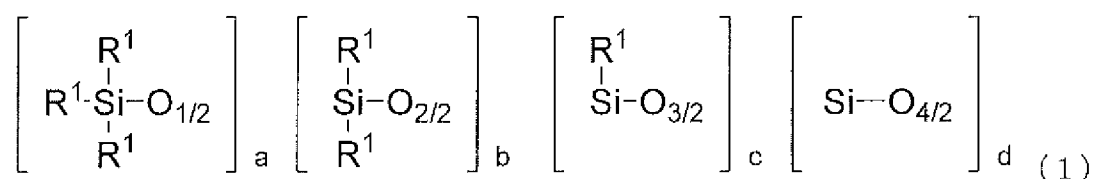
[解決課題之手段]

【0012】本發明者為了達成所述目的而重覆努力研究，結果發現如下新的製造方法，其藉由以鐵化合物為觸媒使具有含有羥基的有機基的有機聚矽氧烷與(甲基)丙烯酸進行酯化，獲得含有(甲基)丙烯醯基的自由基聚合性有機聚矽氧烷。

【0013】即，本發明提供一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，所述製造方法的特徵在於包括如下步驟：

使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為1.0以上的量的(B)(甲基)丙烯酸於相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為0.005~0.1的量的(C)鐵化合物的存在下反應，獲得所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

[化 1]



(式中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1~10的一價羥基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價羥基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)， R^1 中的至少一個為含有羥基的基， a 為2以上的正數， b 為0或正數， c 為0或正數，

d 為 0 或正數，及 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$)

[發明的效果]

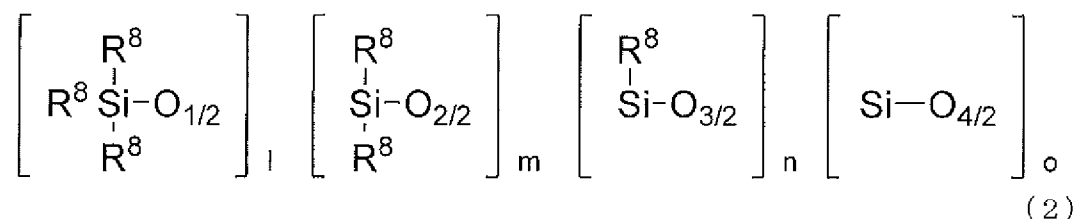
【0014】於本發明中記載的製造方法中，由於不使用強酸，因此可抑制矽氧烷鍵的裂解，且可效率良好地獲得目標含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

【實施方式】

【0015】以下，記述關於本發明的詳細情況。

【0016】本發明提供一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法。藉由該製造方法而獲得的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷特別是由下述平均式(2)表示。

[化 2]

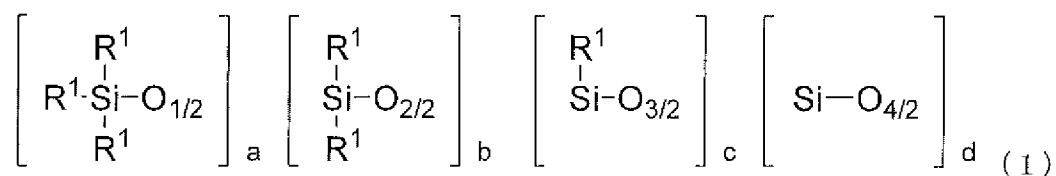


(式中， R^8 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基、烷氧基、所述含有羥基的基、或者於末端具有(甲基)丙烯醯氧基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有(甲基)丙烯醯氧基的基)，至少一個 R^8 為所述含有(甲基)丙烯醯氧基的基， l 為 2 以上的正數， m 為 0 或正數， n 為 0 或正數， o 為 0 或正數， $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ ，含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而為 0%~30%)。

【0017】以下，對本發明的製造方法進行更詳細的說明。

本發明的製造方法的特徵在於包括以下步驟：使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與(B)(甲基)丙烯酸於(C)鐵化合物的存在下反應，獲得含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

[化 3]



(式中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)， R^1 中的至少一個為含有羥基的基， a 為 2 以上的正數， b 為 0 或正數， c 為 0 或正數， d 為 0 或正數，及 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$)

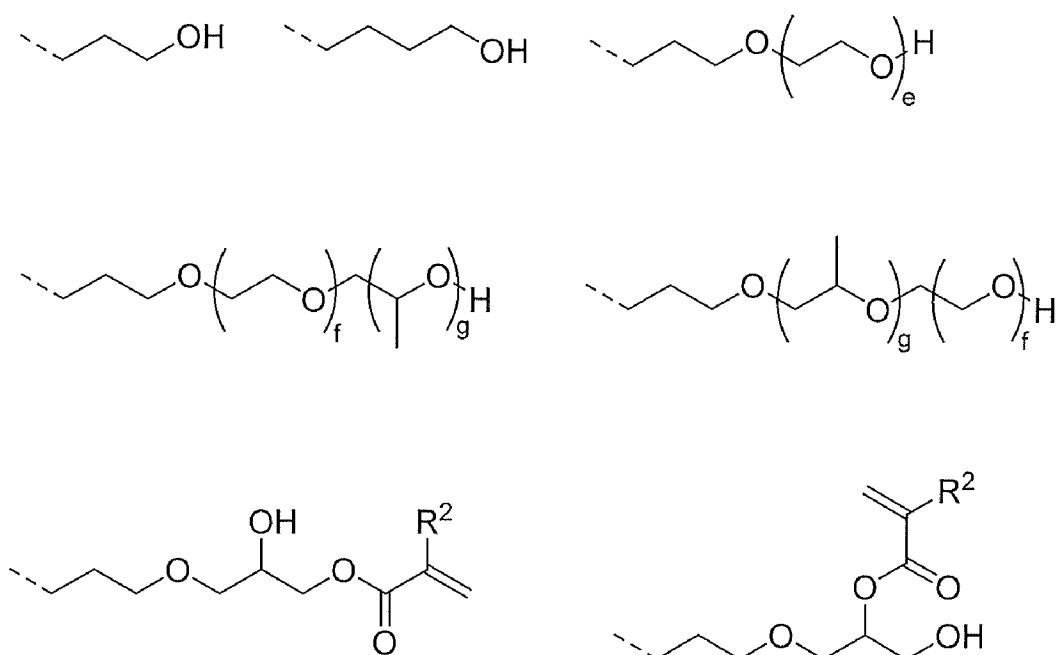
【0018】所述式(1)中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基、烷氧基、或含有羥基的基， R^1 中的至少一個為含有羥基的基。作為碳數 1~10 的一價烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基等烷基、環己基等環烷基、苯基、甲苯基等芳基等。亦可為利用氟、氯等鹵素原子取代鍵結於該些基的碳原子上的氫原子的一部分或全部而成的 3,3,3-三氟丙基、全氟丁基乙基、全氟辛基乙基、經烷氧基取代的甲氧基丙基、乙氧基丙基等。作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、及丁氧基等。較佳為甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、含有羥基的基，其中，至少一個 R^1

為含有羥基的基。

【0019】較佳為宜為：含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而宜為 1%~50%，較佳為 2%~45%，進而佳為 3%~40%。若含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數少於所述下限值，則有放射線的硬化性變得不充分之虞。另外，若多於所述上限值，則於反應時反應體系內的(甲基)丙烯酸的基本質濃度變高，有發生由(甲基)丙烯醯基的聚合引起的增稠或凝膠化之虞。

【0020】所謂於末端具有羥基的一價羥基，較佳為：碳數 2~20、更佳為碳數 3~15 的於末端具有一個羥基的一價羥基。更佳為：碳數 2~10、較佳為碳數 3~6 的於末端具有一個羥基的一價羥基。於末端具有羥基的(聚)氧基伸烷基烷基是於末端具有一個羥基的較佳為碳數 4~25、更佳為碳數 5~16 的(聚)氧基伸烷基烷基。作為氧基伸烷基，可列舉：氧基伸乙基、氧基伸異丙基、氧基伸正丙基、及氧基伸丁基等，較佳為氧基伸乙基及氧基伸異丙基，亦可具有兩種以上的氧基伸烷基。作為所述含有羥基的基，例如由下述的結構表示。於下述式中，點線所表示的部位為與有機聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。

[化 4]



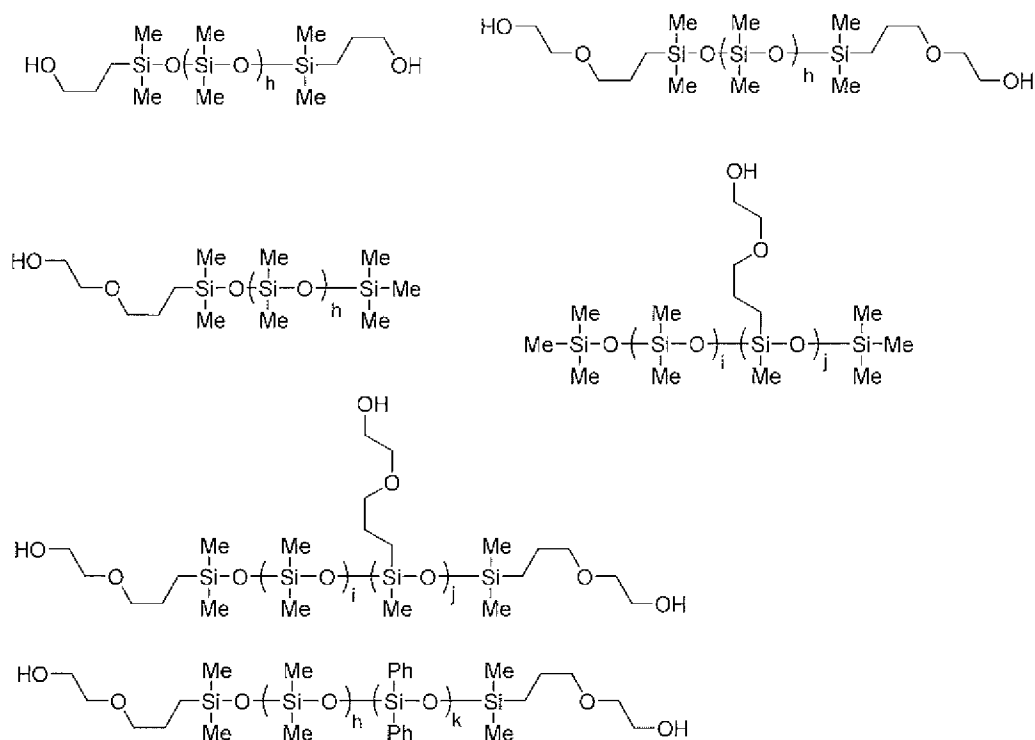
【0021】 R^2 為氫原子或甲基。 e 為 1~10 的整數， f 及 g 相互獨立地為 1~5 的整數。較佳為 e 為 1~7 的整數， f 及 g 相互獨立地為 1~3 的整數。進而佳為 e 為 1~4 的整數， f 及 g 相互獨立地為 1 或 2。於所述式中，括弧內所示的環氧乙烷及環氧丙烷的鍵結順序並無限制，可無規排列，亦可形成嵌段結構。再者，式中虛線表示與有機聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。若作為組成物整體的羥基比例滿足所述範圍，則如上圖所示，亦可包含具有含有羥基的有機基與(甲基)丙烯酸酯基兩者的化合物。

【0022】於平均式(1)中， a 為 2 以上的正數， b 為 0 或正數， c 為 0 或正數， d 為 0 或正數，其中 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$ 。較佳為含有羥基的基的量滿足所述範圍、且該有機聚矽氧烷具有 25°C 下的黏度 5 mPa·s~10,000 mPa·s、進而佳為黏度 10 mPa·s~5,000 mPa·s 的值即可。黏度是藉由 BM 型旋轉黏度計所測定的值。 a 、 b 、 c 、及 d 的上限值只要為滿足 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$ 、且有機聚矽氧烷具

有所述黏度的值即可。b 的上限值較佳為 998 以下，更佳為 798 以下，更佳為 598 以下。b 的下限值可為 0，但宜為：較佳為 b 為 1 以上，更佳為 5 以上，進而佳為 8 以上。即，宜為：較佳為 $1 \leq b \leq 998$ ，更佳為 $5 \leq b \leq 798$ ，進而佳為 $8 \leq b \leq 598$ 。c 宜為：較佳為 $0 \leq c \leq 5$ ，更佳為 $0 \leq c \leq 4$ ，進而佳為 $0 \leq c \leq 3$ 。d 宜為：較佳為 $0 \leq d \leq 4$ ，更佳為 $0 \leq d \leq 3$ ，進而佳為 $0 \leq d \leq 2$ 。所述平均式 (1) 所表示的有機聚矽氧烷更佳為具有直鏈結構。

【0023】作為平均式 (1) 所表示的有機聚矽氧烷，例如可列舉下述結構所表示的化合物。再者，式中 Me 表示甲基。

[化 5]



(式中，h 為 0~1,000 的整數，i 為 0~800 的整數，j 為 1~200 的正數，k 為 0~100 的整數。較佳為滿足所述的 $0 \leq b \leq 998$ 的數，更佳為滿足 $1 \leq b \leq 998$ 的數，更佳為 $5 \leq b \leq 798$ ，進而佳為滿

足 $8 \leq b \leq 598$ 的數)

【0024】 [(B) 成分]

(B) 成分為(甲基)丙烯酸，為用於向(A)成分導入(甲基)丙烯醯基的反應試劑。

(B) 成分的調配量為相對於(A)有機聚矽氧烷的羥基 1 莫耳而為 1.0 莫耳以上的量，宜為以較佳為 1.1 莫耳～10 莫耳、進而佳為 1.5 莫耳～5 莫耳進行反應。若(B)成分的量少於所述下限值，則利用酯交換反應的(甲基)丙烯醯基的導入率下降，若多於所述上限值，則利用酯交換反應的(甲基)丙烯醯基的導入率高，但因(B)成分的調配量過多，故釜產量下降。

【0025】 [(C) 成分]

(C) 成分為鐵化合物，作為用於使所述(A)成分及(B)成分反應的觸媒發揮功能。較佳為(C)成分為三價的鐵化合物。

(C) 成分的量相對於(A)成分中包含的羥基 1 莫耳而為 0.005 莫耳～0.1 莫耳，較佳為 0.008 莫耳～0.08 莫耳，更佳為 0.01 莫耳～0.05 莫耳。若少於所述下限值，則反應有可能無法充分進行。若超過所述上限值，則有時於反應後難以去除。

【0026】 三價的鐵化合物並無特別限定，可列舉：氯化鐵(III)、氯化鐵(III)六水合物、溴化鐵(III)、硫酸鐵(III) n 水合物 (n 不確定，可使用富士膠片和光純藥股份有限公司製造等)、對甲苯磺酸鐵(III)六水合物、三氟甲磺酸鐵(III)、乙醯丙酮鐵(III)等。就相對於反應的活性或獲取容易性的觀點而言，較佳為氯化鐵(III)及氯化鐵

(III)六水合物、對甲苯磺酸鐵(III)六水合物，特佳為氯化鐵(III)六水合物。

【0027】 [(D) 成分]

(D) 成分是沸點為 100°C 以上的有機溶劑，是使所述成分相溶的反應溶劑。作為有機溶劑，可列舉甲苯、及二甲苯等芳香族烴系溶劑、辛烷、異辛烷、及異烷烴等脂肪族烴系溶劑、工業用汽油、石油本精 (petroleum benzine)、及溶劑油 (solvent naphtha) 等烴系溶劑、或該些的混合溶劑等。該些可單獨使用一種或者適宜將兩種以上組合而使用。

【0028】 相對於 (A) 成分 ~ (C) 成分的合計 100 質量份，有機溶劑的量為 5 質量份 ~ 100 質量份，較佳為 8 質量份 ~ 90 質量份，更佳為 10 質量份 ~ 80 質量份。於少於所述下限值的情況下，反應體系內的基質濃度變高，擔心由(甲基)丙烯酸酯基的聚合引起增稠或凝膠化。於多於所述上限值的情況下，基質濃度變低，從而有反應無法充分進行之虞。

【0029】 [(E) 成分]

(E) 成分為聚合抑制劑，且為用於抑制反應中作為 (B) 成分的(甲基)丙烯酸不與 (A) 成分反應而聚合的添加劑。作為聚合抑制劑，只要可獲得抑制自由基聚合的效果，則並無限定，有如以下列舉般的烷基酚類。

【0030】 對甲氧基苯酚、2,6-二-第三丁基羥基甲苯、4,4'-二氧基二苯酚、1,1'-雙(4-羥基苯基)-環己烷、3-甲基-4-異丙基苯酚、2,4,5-

三-羥基丁醯苯、2,6-二-第三丁基苯酚、2,5-二-第三戊基對苯二酚、2,5-二-第三丁基對苯二酚、4-羥基甲基-2,6-二-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-二甲基胺基-對甲酚、4,4'-雙(2,6-二-丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-亞甲基(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代-雙(6-第三丁基-3-甲基苯酚)、雙(3-甲基-4-羥基-5-第三丁基苄基)硫醚、4,4'-硫代-雙(6-第三丁基-鄰甲酚)、2,2'-硫代-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)。

【0031】另外，亦能夠使用胺系的聚合抑制劑，有如以下列舉般的聚合抑制劑。烷基化二苯基胺、N,N'-二苯基-對苯二胺、啡噻嗪、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羥基-4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

【0032】聚合抑制劑的量相對於有機聚矽氧烷（A）100 質量份而為 0.01 質量份～1 質量份，宜為較佳為 0.02 質量份～0.5 質量份，進而佳為 0.03 質量份～0.3 質量份。於多於所述上限值的情況下，有包含所獲得的自由基聚合性有機聚矽氧烷的放射線硬化性有機聚矽氧烷組成物的硬化性降低之虞。於少於所述下限值的情況下，擔心於製造時(甲基)丙烯酸進行聚合而導致增稠或凝膠化。

【0033】[酯化反應]

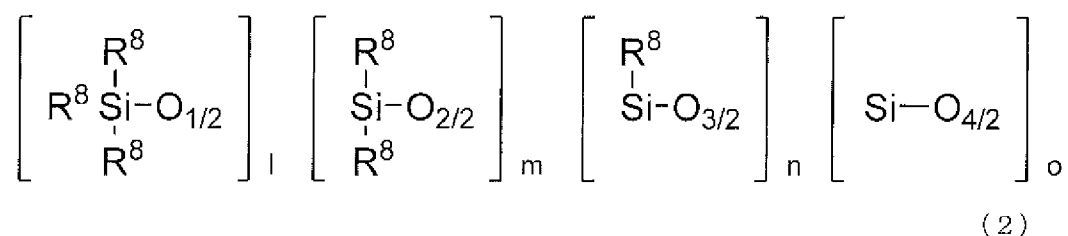
本發明的製造方法是利用作為觸媒的（C）成分使（A）成分中包含的羥基與（B）成分中的羧基進行脫水縮合而獲得目標有機

進行即可，但並不限定於此。

【0037】於反應結束後減壓蒸餾去除所殘存的(B)成分，藉此可獲得生成物。蒸餾去除時的溫度設為 20°C 至 120°C、減壓設為 1 mmHg~200 mmHg 即可，但並不限定於此。

【0038】本發明中所獲得的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷由下述平均式(2)表示。

[化 6]

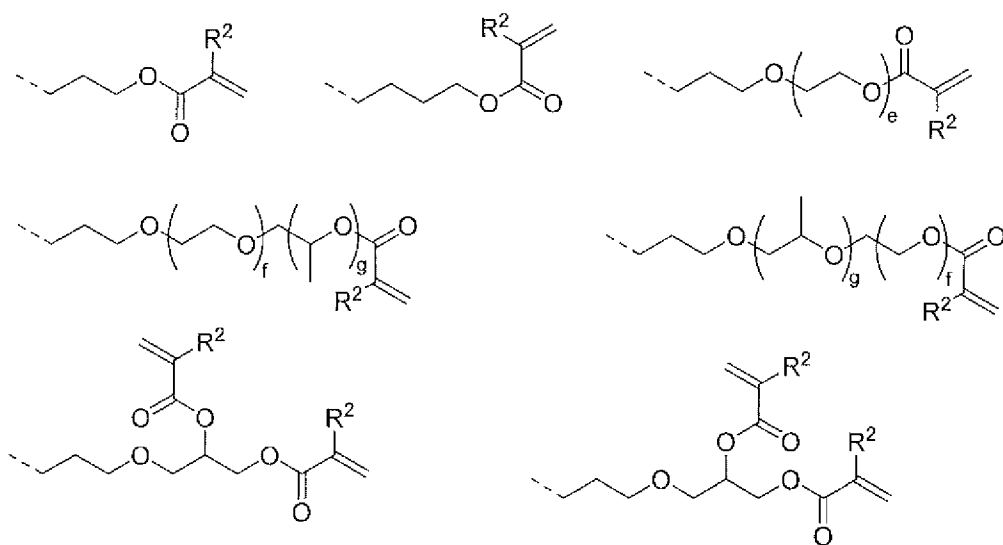


【0039】式中 R⁸ 為所述平均式(1)中由 R¹ 規定的基、或於末端具有(甲基)丙烯醯基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基(以下，一併稱為含有(甲基)丙烯醯氧基的基)。R⁸ 中的至少一個為含有(甲基)丙烯醯氧基的基。宜為：較佳為含有(甲基)丙烯醯氧基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而為 1%~50%，更佳為 2%~45%，進而佳為 3%~40%。

【0040】所謂含有(甲基)丙烯醯氧基的基，是所述含有羥基的基的末端羥基被(甲基)丙烯醯氧基取代而成的基。因此，與藉由環氧基的開環來導入(甲基)丙烯醯氧基的基不同，不具有羥基。較佳為於末端具有一個(甲基)丙烯醯氧基的碳數 2~10、較佳為碳數 3~6 的一價烴基，或者於末端具有一個(甲基)丙烯醯氧基的碳數 4~25、較佳為碳數 5~16 的(聚)氧基伸烷基。氧基伸烷基的例子如所

述般，較佳為氧基伸乙基及氧基伸異丙基，亦可具有兩種以上的氧基伸烷基。例如由下述的結構表示。於下述式中，點線所表示的部位為與聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。

[化 7]



【0041】 R² 為氫原子或甲基。e 為 1~10 的整數，f 及 g 相互獨立地為 1~5 的整數。較佳為 e 為 1~7 的整數，f 及 g 相互獨立地為 1~3 的整數。進而佳為 e 為 1~4 的整數，f 及 g 相互獨立地為 1 或 2。於所述式中，括弧內所示的環氧乙烷及環氧丙烷的鍵結順序並無限制，可無規排列，亦可形成嵌段結構。再者，式中虛線表示與有機聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。

【0042】 於平均式 (2) 中，l 為 2 以上的正數，m 為 0 或正數，n 為 0 或正數，o 為 0 或正數， $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ 。較佳為宜為含有(甲基)丙烯醯氧基的有機基的量滿足所述範圍、且所述有機聚矽氧烷具有 25°C 下的黏度 5 mPa·s~10,000 mPa·s、進而佳為黏度 10 mPa·s~5,000 mPa·s 的值。藉由本發明的所述製造方法獲得的含有

(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷可具有低黏度。較佳為可具有 5 mPa·s~3,000 mPa·s，進而佳為可具有 5 mPa·s~2,000 mPa·s，進而佳為可具有 8 mPa·s~1,500 mPa·s，進而可具有 10 mPa·s~1,000 mPa·s，特別是可具有 15 mPa·s~700 mPa·s。該黏度是藉由 BM 型旋轉黏度計所測定的值。l、m、n、及 o 的上限值只要為滿足 $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ 、且有機聚矽氧烷具有所述黏度的值即可。m 的上限值較佳為 998 以下，更佳為 798 以下，更佳為 598 以下。m 的下限值可為 0，但宜為：較佳為 m 為 1 以上，更佳為 5 以上，進而佳為 8 以上。即，宜為：較佳為 $1 \leq m \leq 998$ ，更佳為 $5 \leq m \leq 798$ ，進而佳為 $8 \leq m \leq 598$ 。n 宜為：較佳為 $0 \leq n \leq 5$ ，更佳為 $0 \leq n \leq 4$ ，進而佳為 $0 \leq n \leq 3$ 。o 宜為：較佳為 $0 \leq o \leq 4$ ，更佳為 $0 \leq o \leq 3$ ，進而佳為 $0 \leq o \leq 2$ 。所述平均式 (5) 所表示的有機聚矽氧烷更佳為具有直鏈結構。

[實施例]

【0043】以下，示出實施例及比較例來對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限制於下述的實施例。

以下，表中的物性是藉由下述試驗法而進行測定者。

再者，例中的份為質量份。

【0044】[(甲基)丙烯醯基導入率]

實施例或比較例中的酯交換反應的(甲基)丙烯醯基導入率是如下般進行計算。本發明的利用酯化反應的(甲基)丙烯醯基的導入率是使用 $^1\text{H-NMR}$ ，作為原料的含有羥基的有機聚矽氧烷的具有羥

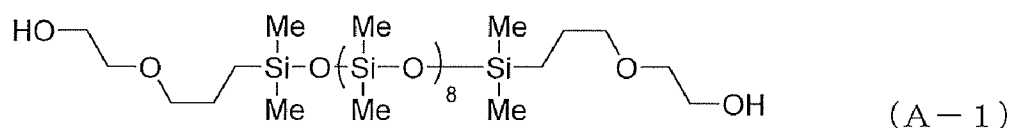
基的有機基的 Si 原子上所鍵結的亞甲基的質子 ($\delta = 0.42$) 於反應前後不變，因此將該質子的峰值作為基準。例如，於丙烯醯基的情況下，若將成為基準的亞甲基的質子的峰值的積分值設為 1.00，利用酯化反應的丙烯醯基的導入率為 100%，則丙烯醯基的三個質子中各個質子的峰值積分值成為 0.50。藉此，由下述式來決定丙烯醯基的導入率。

丙烯醯基導入率 = [(丙烯醯基的三個質子峰值的積分值的平均值) / 0.50] × 100 (%)

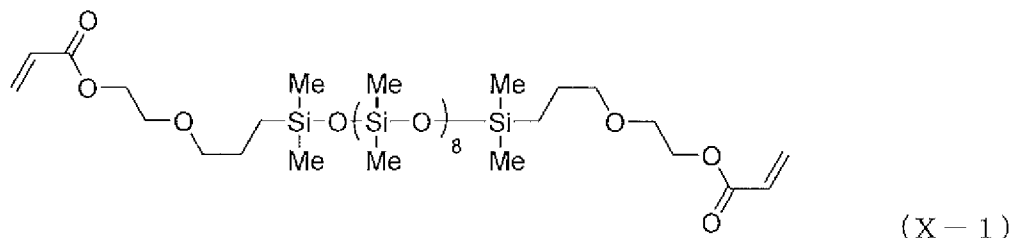
【0045】 [實施例 1]

向安裝有攪拌裝置、溫度計、迪安-斯塔克 (Dean-Stark) 裝置的可分離式燒瓶中裝入下述平均式 (A-1) 所表示的有機聚矽氧烷 91.61 g、(B-1) 丙烯酸 28.39 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 2 莫耳的量)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)0.24 g、(C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳，以鐵換算計成為 0.02 莫耳的量)、(D-1) 甲苯 24 g，於反應體系內成為 120°C 的溫度下將副產生的水蒸餾去除的同時加熱攪拌 12 小時而使其反應。對於該反應溶液，藉由 50°C 且 1 小時、120°C 且 3 小時 20 mmHg 的減壓蒸餾去除將溶劑與未反應成分去除，藉此獲得下述平均式 (X-1) 所表示的有機聚矽氧烷。丙烯醯基導入率為 97%。

[化 8]



[化 9]

**【0046】 [實施例 2]**

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為 (C-2) 硫酸鐵(III)n 水合物 1.124 g (使用富士膠片和光純藥股份有限公司製造者。相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳, 以鐵換算計而成為 0.01 莫耳的量, 作為假定水合水為 30 重量%時的值來算出), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟來獲得生成物。丙烯酸基導入率為 94%。

【0047】 [實施例 3]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為 (C-3) 溴化鐵(III)1.163 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳, 以鐵換算計而成為 0.02 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟來獲得生成物。丙烯酸基導入率為 94%。

【0048】 [實施例 4]

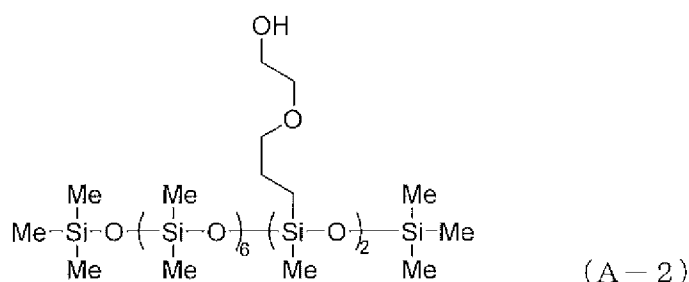
於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為 (C-4) 對甲苯磺酸鐵 6 水合物 1.333 g (相對於所述有機聚矽氧烷

中的羥基 1 莫耳，以鐵換算計而成為 0.01 莫耳的量)，除此以外重覆進行實施例 1 的步驟來獲得生成物。丙烯醯基導入率為 97%。

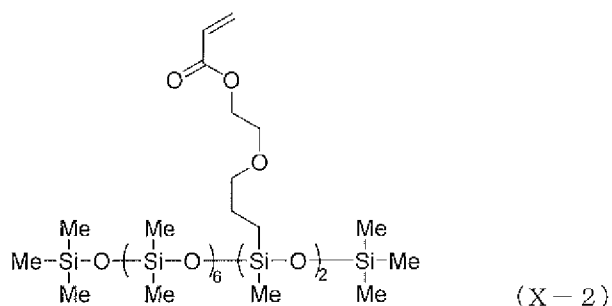
【0049】[實施例 5]

向安裝有攪拌裝置、溫度計、迪安-斯塔克裝置的可分離式燒瓶中裝入下述平均式 (A-2) 所表示的有機聚矽氧烷 91.61 g、(B-1) 丙烯酸 28.39 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 2 莫耳的量)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)0.24 g、(C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.02 莫耳的量)、(D-1) 甲苯 24 g，於反應體系內成為 120°C 的溫度下將副產生的水蒸餾去除的同時加熱攪拌 18 小時而使其反應。對於該反應溶液，藉由 50°C 且 1 小時、120°C 且 3 小時 20 mmHg 的減壓蒸餾去除將溶劑與未反應成分去除，藉此獲得下述平均式 (X-2) 所表示的有機聚矽氧烷。丙烯醯基導入率為 95%。

[化 10]



[化 11]



【0050】 [比較例 1]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為硫酸 0.193 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.01 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟, 結果於一部分產生凝膠狀的固形物, 無法獲得目標有機聚矽氧烷。

【0051】 [比較例 2]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為對甲苯磺酸 0.339 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.01 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟, 結果於一部分產生凝膠狀的固形物, 無法獲得目標有機聚矽氧烷。

【0052】 [比較例 3]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為甲磺酸 0.189 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.01 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟, 結果於一部分產生凝膠狀的固形物, 無法獲得目標有機聚矽氧烷。

【0053】[表 1]

(份)	(A-1)	(A-2)	(B-1)	(C-1) 氯化鐵(III) 6水合物	(C-2) 硫酸鐵(III) n水合物	(C-3) 溴化鐵 (III)	(C-4) 對甲苯磺酸鐵 6水合物	硫酸	對甲苯磺酸	甲磺酸	丙烯醯基導 入率(%)
實施例1	91.61		28.39 (2)	1.064 (0.02)							97
實施例2	91.61		28.39 (2)		1.124 (0.01)						94
實施例3	91.61		28.39 (2)			1.163 (0.02)					94
實施例4	91.61		28.39 (2)				1.333 (0.01)				97
實施例5		91.61	28.39 (2)	1.064 (0.02)							95
比較例1	91.61		28.39 (2)					0.193 (0.01)			凝膠化
比較例2	91.61		28.39 (2)						0.339 (0.01)		凝膠化
比較例3	91.61		28.39 (2)							0.189 (0.01)	凝膠化

表中的括弧內的數表示相對於(A-1)或(A-2)的羥基 1 莫耳而言的莫耳比。

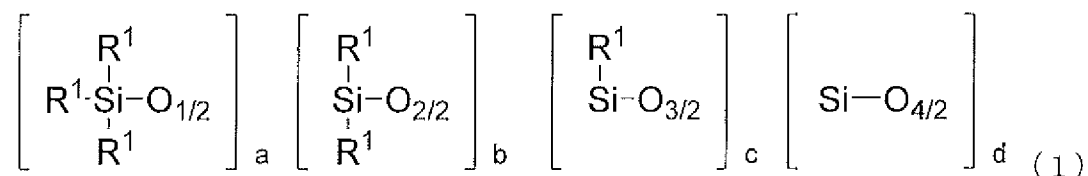
[產業上之可利用性]

【0054】如所述般，基於本發明的製造方法，藉由以鐵化合物為觸媒使具有羥基的有機聚矽氧烷與(甲基)丙烯酸進行反應，能夠合成(甲基)丙烯酸醯基改質有機聚矽氧烷。所獲得的(甲基)丙烯酸醯基改質有機聚矽氧烷可用於放射線硬化型的塗佈劑或添加劑、樹脂等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含有(甲基)丙烯酸醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，所述製造方法的特徵在於包括如下步驟：

使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為1.0以上的量的(B)(甲基)丙烯酸於相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為0.005~0.1的量的(C)鐵化合物的存在下反應，獲得所述含有(甲基)丙烯酸醯基的有機聚矽氧烷，



式中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1~10的一價羥基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價羥基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)， R^1 中的至少一個為含有羥基的基， a 為2以上的正數， b 為0或正數， c 為0或正數， d 為0或正數，及 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$ 。

【請求項2】如請求項1所述的製造方法，其中所述(A)成分中的所述含有羥基的基所鍵結的矽原子的數相對於所有矽原子的數而為1%~50%。

【請求項3】如請求項1或2所述的製造方法，其中所述(C)成分為三價的鐵化合物。

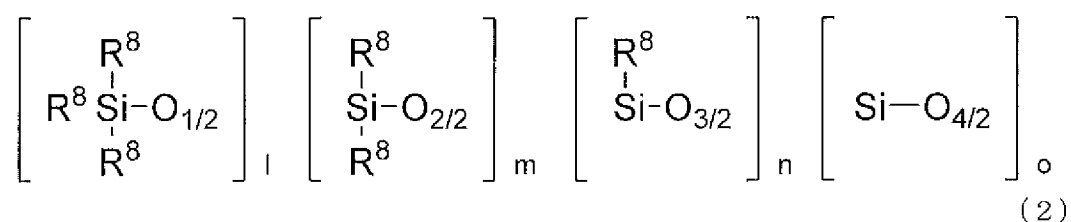
【請求項4】如請求項1至3中任一項所述的製造方法，其中於所

述步驟中，相對於所述(A)成分～(C)成分的合計100質量份，以5質量份～100質量份進而調配(D)具有沸點100℃以上的有機溶劑。

【請求項5】如請求項1至4中任一項所述的製造方法，其中於所述步驟中，相對於所述(A)成分100質量份，以0.01質量份～1質量份進而調配(E)聚合抑制劑。

【請求項6】如請求項1至5中任一項所述的製造方法，其中於所述步驟中，對於所述(A)成分～(C)成分、以及任意的(D)成分及(E)成分，於反應容器內混合攪拌的同時以所述反應容器內的混合物成為100℃以上的方式進行加熱，於將副產生的水排除至反應容器外的同時使所述(A)成分與(B)成分反應。

【請求項7】如請求項1至6中任一項所述的製造方法，其中所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷由下述平均式(2)表示，



式中， R^8 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1～10的一價烴基、烷氧基、所述含有烴基的基、或者於末端具有(甲基)丙烯醯氧基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有(甲基)丙烯醯氧基的基)，至少一個 R^8 為所述含有(甲基)丙烯醯氧基的基， l 為2以上的正數， m 為0或正數， n 為0或正數， o 為0或正數， $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ ，含有烴基的基所鍵結的矽原子的個

數相對於所有矽原子的合計個數而為 0%~30%。

【發明說明書】

【中文發明名稱】含有(甲基)丙烯酸酯基的有機聚矽氧烷的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種自由基聚合性有機聚矽氧烷的製造方法。

【先前技術】

【0002】對液狀的樹脂組成物施加能量使其硬化的方法是一般廣泛普及的技術，於大量的領域中用於塗層或成形物等的製作。於該硬化所需的能量中可利用熱或紫外線等放射線。於熱硬化的情況下，藉由將利用熱而活化的觸媒調配至作為基礎的樹脂中並施加熱，來獲得硬化物。於放射線硬化的情況下，藉由對調配了利用紫外線等放射線而活化的光起始劑的組成物照射放射線來進行硬化。

【0003】作為利用放射線進行的硬化中所利用的代表性官能基，可列舉(甲基)丙烯酸酯基、巰基、環氧基等。(甲基)丙烯酸酯基藉由利用自由基的聚合反應形成交聯，巰基於與烯基共存的情況下藉由自由基產生烯-硫醇反應。環氧基利用酸進行陽離子聚合。

【0004】於此種利用放射線進行的硬化中可使用各種樹脂，作為其中之一，可列舉矽酮。矽酮是以連續的矽氧烷鏈為主鏈，並於側鏈具有甲基等有機基的有機聚矽氧烷的總稱。矽酮的耐熱性、耐寒性、耐化學品性、電氣絕緣性、脫模性等優異，可製成油狀、橡膠狀、樹脂狀等各種形態，放射線硬化性的矽酮為矽酮橡膠、剝離紙用矽酮、硬塗層用矽酮等硬化物的原料。

【0005】含有(甲基)丙烯醯基作為放射線聚合性基的有機聚矽氧烷可用作剝離塗層或硬塗層、以及表面張力的調整劑。於該基礎材料中調配光聚合起始劑，於腔室內進行氮氣沖洗的同時照射放射線以使藉由放射線產生的自由基效率良好地反應，藉此獲得硬化物。

【0006】關於此種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，迄今為止進行了若干研究。於專利文獻 1 中，將環氧改質有機聚矽氧烷作為原料，並使(甲基)丙烯酸與環氧基反應，藉此製造含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。但是，於該情況下，伴隨環氧的開環而產生羥基，藉此生成物的黏度會變高，因此就操作的觀點而言留有課題。

【0007】於專利文獻 2、專利文獻 3 中提出如下方法：於原料中使用含有羥基的有機聚矽氧烷，並使(甲基)丙烯酸進行酯化反應，藉此於矽氧烷主鏈導入(甲基)丙烯醯基。該方法的問題點在於，用於酯化的強酸不僅會引起酯鍵形成，亦會引起矽氧烷鍵的裂解，從而極難控制反應條件。

【0008】於專利文獻 4、專利文獻 5 中，藉由水解縮合將具有(甲基)丙烯醯基的矽烷材料低聚物化，然後與具有二甲基單元的其他矽低聚物一起聚合，來合成目標有機聚矽氧烷。但是，作為原料的具有(甲基)丙烯醯基的矽烷的合成繁雜，需要藉由蒸餾進行精製，但若不精密地控制條件，則存在(甲基)丙烯醯基容易聚合的問題。

【0009】如專利文獻 2、專利文獻 3 中的利用酯化進行的合成若容

易更簡便地控制製造時的條件，則實用性會變高。因此對不使用硫酸等強質子酸而可實施酯化的先前技術進行了調查。就此，可獲得若干技術資訊，確認到實施將通用的金屬鹽設為觸媒的酯化(專利文獻 6~專利文獻 9)。但是，該些均始終以不包含矽的有機化合物為基質來實施，關於針對有機聚矽氧烷等含矽化合物的效果並無爭議。此外，於該些文獻中亦未提及於(甲基)丙烯酸等自由基聚合性高的基質中的應用。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 [專利文獻 1]日本專利特公平 5-83570 號公報

[專利文獻 2]日本專利特公平 6-81826 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 3780113 號

[專利文獻 4]日本專利第 2778403 號

[專利文獻 5]日本專利第 3176010 號

[專利文獻 6]日本專利第 3933588 號

[專利文獻 7]日本專利第 4612547 號

[專利文獻 8]日本專利第 4092406 號

[專利文獻 9]日本專利特開 2008-174483 號公報

【發明內容】

【0011】 [發明所欲解決之課題]

本發明是鑒於所述問題而完成，藉由將不使用質子酸的酯化應用於有機聚矽氧烷等含矽化合物，可提供新穎的合成方法。於本

發明中，目的在於提供一種基於新穎的酯化方法的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法。

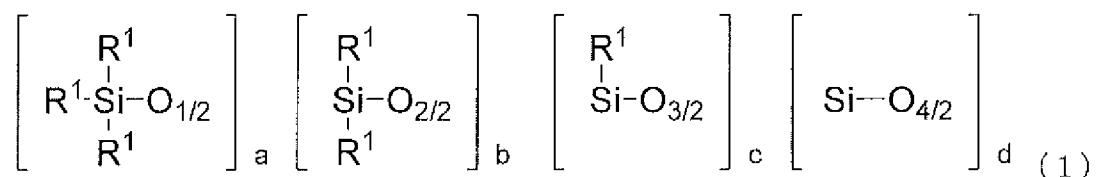
[解決課題之手段]

【0012】本發明者為了達成所述目的而重覆努力研究，結果發現如下新的製造方法，其藉由以鐵化合物為觸媒使具有含有羥基的有機基的有機聚矽氧烷與(甲基)丙烯酸進行酯化，獲得含有(甲基)丙烯醯基的自由基聚合性有機聚矽氧烷。

【0013】即，本發明提供一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，所述製造方法的特徵在於包括如下步驟：

使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為1.0以上的量的(B)(甲基)丙烯酸於相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為0.005~0.1的量的(C)鐵化合物的存在下反應，獲得所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

[化 1]



(式中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1~10的一價羥基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價羥基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)， R^1 中的至少一個為含有羥基的基， a 為2以上的正數， b 為0或正數， c 為0或正數，

d 為 0 或正數，及 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$)

[發明的效果]

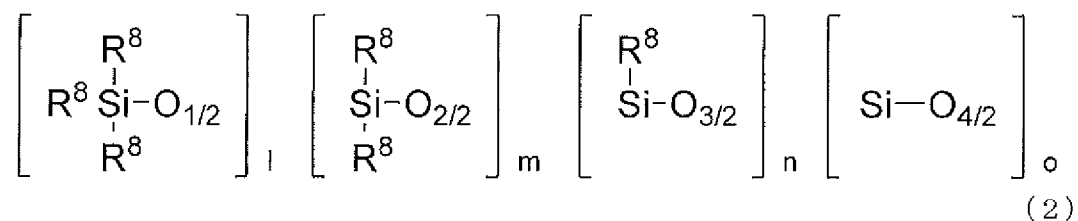
【0014】於本發明中記載的製造方法中，由於不使用強酸，因此可抑制矽氧烷鍵的裂解，且可效率良好地獲得目標含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

【實施方式】

【0015】以下，記述關於本發明的詳細情況。

【0016】本發明提供一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法。藉由該製造方法而獲得的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷特別是由下述平均式(2)表示。

[化 2]

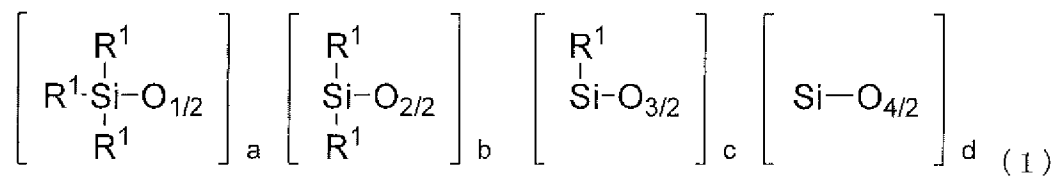


(式中， R^8 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基、烷氧基、所述含有羥基的基、或者於末端具有(甲基)丙烯醯氧基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有(甲基)丙烯醯氧基的基)，至少一個 R^8 為所述含有(甲基)丙烯醯氧基的基， l 為 2 以上的正數， m 為 0 或正數， n 為 0 或正數， o 為 0 或正數， $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ ，含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而為 0%~30%)。

【0017】以下，對本發明的製造方法進行更詳細的說明。

本發明的製造方法的特徵在於包括以下步驟：使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與(B)(甲基)丙烯酸於(C)鐵化合物的存在下反應，獲得含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷。

[化 3]



(式中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基、烷氧基、或者於末端具有羥基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基(以下，一併稱為含有羥基的基)， R^1 中的至少一個為含有羥基的基， a 為 2 以上的正數， b 為 0 或正數， c 為 0 或正數， d 為 0 或正數，及 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$)

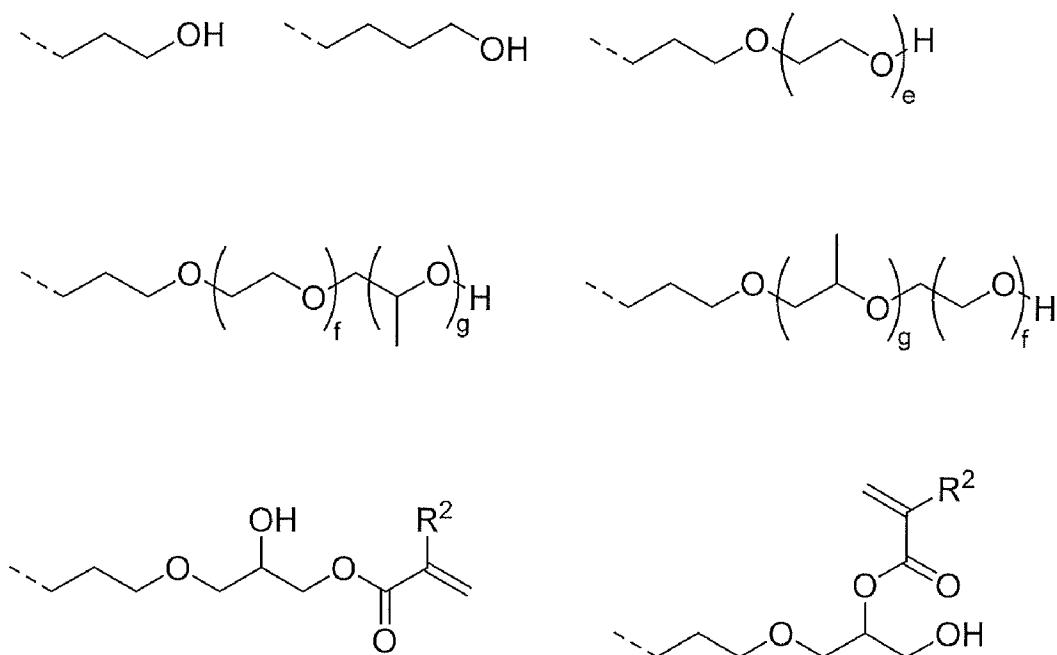
【0018】所述式(1)中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基、烷氧基、或含有羥基的基， R^1 中的至少一個為含有羥基的基。作為碳數 1~10 的一價烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基等烷基、環己基等環烷基、苯基、甲苯基等芳基等。亦可為利用氟、氯等鹵素原子取代鍵結於該些基的碳原子上的氫原子的一部分或全部而成的 3,3,3-三氟丙基、全氟丁基乙基、全氟辛基乙基、經烷氧基取代的甲氧基丙基、乙氧基丙基等。作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、及丁氧基等。較佳為甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、含有羥基的基，其中，至少一個 R^1

為含有羥基的基。

【0019】較佳為宜為：含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而宜為 1%~50%，較佳為 2%~45%，進而佳為 3%~40%。若含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數少於所述下限值，則有放射線的硬化性變得不充分之虞。另外，若多於所述上限值，則於反應時反應體系內的(甲基)丙烯酸的基本質濃度變高，有發生由(甲基)丙烯醯基的聚合引起的增稠或凝膠化之虞。

【0020】所謂於末端具有羥基的一價羥基，較佳為：碳數 2~20、更佳為碳數 3~15 的於末端具有一個羥基的一價羥基。更佳為：碳數 2~10、較佳為碳數 3~6 的於末端具有一個羥基的一價羥基。於末端具有羥基的(聚)氧基伸烷基烷基是於末端具有一個羥基的較佳為碳數 4~25、更佳為碳數 5~16 的(聚)氧基伸烷基烷基。作為氧基伸烷基，可列舉：氧基伸乙基、氧基伸異丙基、氧基伸正丙基、及氧基伸丁基等，較佳為氧基伸乙基及氧基伸異丙基，亦可具有兩種以上的氧基伸烷基。作為所述含有羥基的基，例如由下述的結構表示。於下述式中，點線所表示的部位為與有機聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。

[化 4]



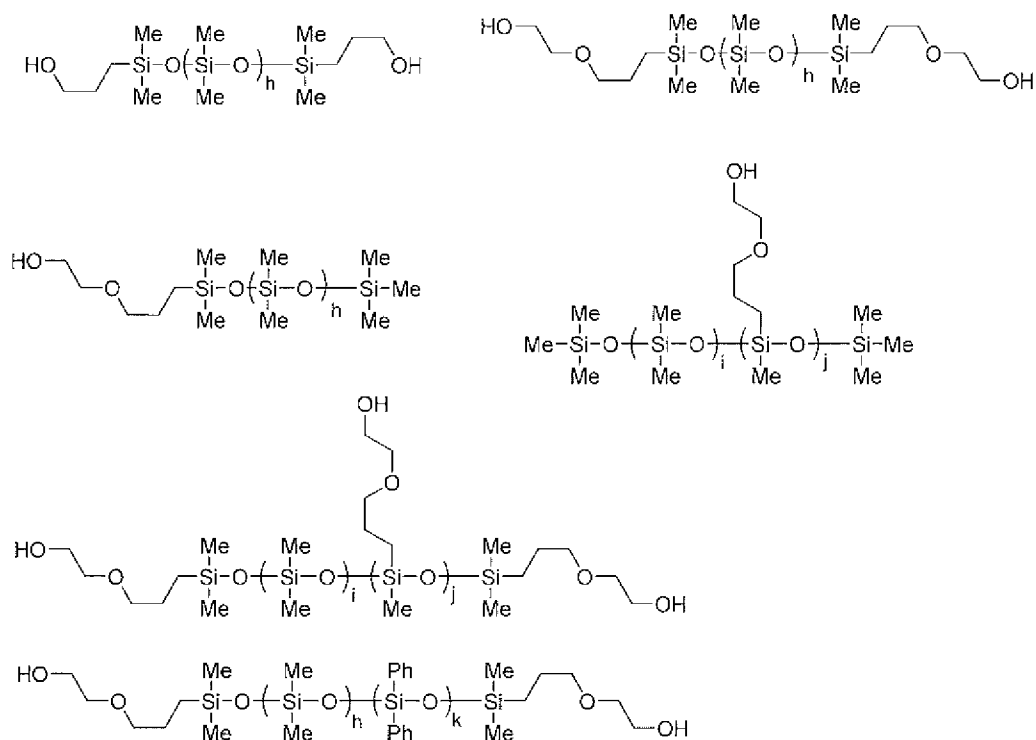
【0021】 R^2 為氫原子或甲基。 e 為 1~10 的整數， f 及 g 相互獨立地為 1~5 的整數。較佳為 e 為 1~7 的整數， f 及 g 相互獨立地為 1~3 的整數。進而佳為 e 為 1~4 的整數， f 及 g 相互獨立地為 1 或 2。於所述式中，括弧內所示的環氧乙烷及環氧丙烷的鍵結順序並無限制，可無規排列，亦可形成嵌段結構。再者，式中虛線表示與有機聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。若作為組成物整體的羥基比例滿足所述範圍，則如上圖所示，亦可包含具有含有羥基的有機基與(甲基)丙烯酸酯基兩者的化合物。

【0022】於平均式 (1) 中， a 為 2 以上的正數， b 為 0 或正數， c 為 0 或正數， d 為 0 或正數，其中 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$ 。較佳為含有羥基的基的量滿足所述範圍、且該有機聚矽氧烷具有 25°C 下的黏度 5 mPa·s~10,000 mPa·s、進而佳為黏度 10 mPa·s~5,000 mPa·s 的值即可。黏度是藉由 BM 型旋轉黏度計所測定的值。 a 、 b 、 c 、及 d 的上限值只要為滿足 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$ 、且有機聚矽氧烷具

有所述黏度的值即可。b 的上限值較佳為 998 以下，更佳為 798 以下，進而佳為 598 以下。b 的下限值可為 0，但宜為：較佳為 b 為 1 以上，更佳為 5 以上，進而佳為 8 以上。即，宜為：較佳為 $1 \leq b \leq 998$ ，更佳為 $5 \leq b \leq 798$ ，進而佳為 $8 \leq b \leq 598$ 。c 宜為：較佳為 $0 \leq c \leq 5$ ，更佳為 $0 \leq c \leq 4$ ，進而佳為 $0 \leq c \leq 3$ 。d 宜為：較佳為 $0 \leq d \leq 4$ ，更佳為 $0 \leq d \leq 3$ ，進而佳為 $0 \leq d \leq 2$ 。所述平均式 (1) 所表示的有機聚矽氧烷更佳為具有直鏈結構。

【0023】作為平均式 (1) 所表示的有機聚矽氧烷，例如可列舉下述結構所表示的化合物。再者，式中 Me 表示甲基。

[化 5]



(式中，h 為 0~1,000 的整數，i 為 0~800 的整數，j 為 1~200 的正數，k 為 0~100 的整數。較佳為滿足所述的 $0 \leq b \leq 998$ 的數，更佳為滿足 $1 \leq b \leq 998$ 的數，進而佳為滿足 $5 \leq b \leq 798$ 的數，

特佳為滿足 $8 \leq b \leq 598$ 的數)

【0024】 [(B) 成分]

(B) 成分為(甲基)丙烯酸，為用於向(A)成分導入(甲基)丙烯醯基的反應試劑。

(B) 成分的調配量為相對於(A)有機聚矽氧烷的羥基 1 莫耳而為 1.0 莫耳以上的量，宜為以較佳為 1.1 莫耳～10 莫耳、進而佳為 1.5 莫耳～5 莫耳進行反應。若(B)成分的量少於所述下限值，則利用酯交換反應的(甲基)丙烯醯基的導入率下降，若多於所述上限值，則利用酯交換反應的(甲基)丙烯醯基的導入率高，但因(B)成分的調配量過多，故釜產量下降。

【0025】 [(C) 成分]

(C) 成分為鐵化合物，作為用於使所述(A)成分及(B)成分反應的觸媒發揮功能。較佳為(C)成分為三價的鐵化合物。

(C) 成分的量相對於(A)成分中包含的羥基 1 莫耳而為 0.005 莫耳～0.1 莫耳，較佳為 0.008 莫耳～0.08 莫耳，更佳為 0.01 莫耳～0.05 莫耳。若少於所述下限值，則反應有可能無法充分進行。若超過所述上限值，則有時於反應後難以去除。

【0026】 三價的鐵化合物並無特別限定，可列舉：氯化鐵(III)、氯化鐵(III)六水合物、溴化鐵(III)、硫酸鐵(III) n 水合物 (n 不確定，可使用富士膠片和光純藥股份有限公司製造等)、對甲苯磺酸鐵(III)六水合物、三氟甲磺酸鐵(III)、乙醯丙酮鐵(III)等。就相對於反應的活性或獲取容易性的觀點而言，較佳為氯化鐵(III)及氯化鐵

(III)六水合物、對甲苯磺酸鐵(III)六水合物，特佳為氯化鐵(III)六水合物。

【0027】 [(D) 成分]

(D) 成分是沸點為 100°C 以上的有機溶劑，是使所述成分相溶的反應溶劑。作為有機溶劑，可列舉甲苯、及二甲苯等芳香族烴系溶劑、辛烷、異辛烷、及異烷烴等脂肪族烴系溶劑、工業用汽油、石油本精 (petroleum benzine)、及溶劑油 (solvent naphtha) 等烴系溶劑、或該些的混合溶劑等。該些可單獨使用一種或者適宜將兩種以上組合而使用。

【0028】 相對於 (A) 成分 ~ (C) 成分的合計 100 質量份，有機溶劑的量為 5 質量份 ~ 100 質量份，較佳為 8 質量份 ~ 90 質量份，更佳為 10 質量份 ~ 80 質量份。於少於所述下限值的情況下，反應體系內的基質濃度變高，擔心由(甲基)丙烯酸酯基的聚合引起增稠或凝膠化。於多於所述上限值的情況下，基質濃度變低，從而有反應無法充分進行之虞。

【0029】 [(E) 成分]

(E) 成分為聚合抑制劑，且為用於抑制反應中作為 (B) 成分的(甲基)丙烯酸不與 (A) 成分反應而聚合的添加劑。作為聚合抑制劑，只要可獲得抑制自由基聚合的效果，則並無限定，有如以下列舉般的烷基酚類。

【0030】 對甲氧基苯酚、2,6-二-第三丁基羥基甲苯、4,4'-二氧基二苯酚、1,1'-雙(4-羥基苯基)-環己烷、3-甲基-4-異丙基苯酚、2,4,5-

三-羥基丁醯苯、2,6-二-第三丁基苯酚、2,5-二-第三戊基對苯二酚、2,5-二-第三丁基對苯二酚、4-羥基甲基-2,6-二-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-二甲基胺基-對甲酚、4,4'-雙(2,6-二-丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-亞甲基(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代-雙(6-第三丁基-3-甲基苯酚)、雙(3-甲基-4-羥基-5-第三丁基苄基)硫醚、4,4'-硫代-雙(6-第三丁基-鄰甲酚)、2,2'-硫代-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)。

【0031】另外，亦能夠使用胺系的聚合抑制劑，有如以下列舉般的聚合抑制劑。烷基化二苯基胺、N,N'-二苯基-對苯二胺、啡噻嗪、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羥基-4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

【0032】聚合抑制劑的量相對於有機聚矽氧烷（A）100 質量份而為 0.01 質量份～1 質量份，宜為較佳為 0.02 質量份～0.5 質量份，進而佳為 0.03 質量份～0.3 質量份。於多於所述上限值的情況下，有包含所獲得的自由基聚合性有機聚矽氧烷的放射線硬化性有機聚矽氧烷組成物的硬化性降低之虞。於少於所述下限值的情況下，擔心於製造時(甲基)丙烯酸進行聚合而導致增稠或凝膠化。

【0033】[酯化反應]

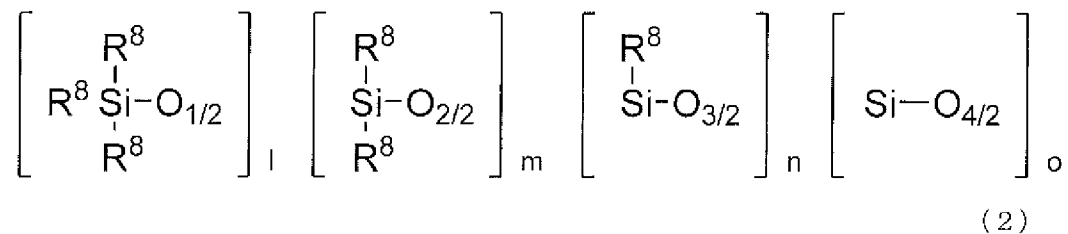
本發明的製造方法是利用作為觸媒的（C）成分使（A）成分中包含的羥基與（B）成分中的羧基進行脫水縮合而獲得目標有機

進行即可，但並不限定於此。

【0037】於反應結束後減壓蒸餾去除所殘存的(B)成分，藉此可獲得生成物。蒸餾去除時的溫度設為 20°C 至 120°C、減壓設為 1 mmHg~200 mmHg 即可，但並不限定於此。

【0038】本發明中所獲得的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷由下述平均式(2)表示。

[化 6]

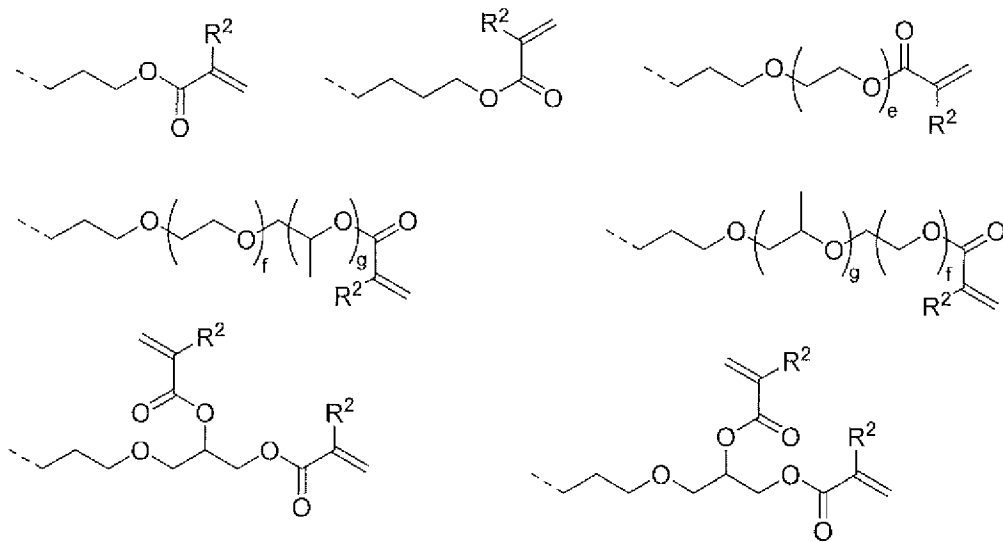


【0039】式中 R⁸ 為所述平均式(1)中由 R¹ 規定的基、或於末端具有(甲基)丙烯醯基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基(以下，一併稱為含有(甲基)丙烯醯氧基的基)。R⁸ 中的至少一個為含有(甲基)丙烯醯氧基的基。宜為：較佳為含有(甲基)丙烯醯氧基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而為 1%~50%，更佳為 2%~45%，進而佳為 3%~40%。

【0040】所謂含有(甲基)丙烯醯氧基的基，是所述含有烴基的基的末端烴基被(甲基)丙烯醯氧基取代而成的基。因此，與藉由環氧基的開環來導入(甲基)丙烯醯氧基的基不同，不具有烴基。較佳為於末端具有一個(甲基)丙烯醯氧基的碳數 2~10、較佳為碳數 3~6 的一價烴基，或者於末端具有一個(甲基)丙烯醯氧基的碳數 4~25、較佳為碳數 5~16 的(聚)氧基伸烷基。氧基伸烷基的例子如所

述般，較佳為氧基伸乙基及氧基伸異丙基，亦可具有兩種以上的氧基伸烷基。例如由下述的結構表示。於下述式中，點線所表示的部位為與聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。

[化 7]



【0041】 R² 為氫原子或甲基。e 為 1~10 的整數，f 及 g 相互獨立地為 1~5 的整數。較佳為 e 為 1~7 的整數，f 及 g 相互獨立地為 1~3 的整數。進而佳為 e 為 1~4 的整數，f 及 g 相互獨立地為 1 或 2。於所述式中，括弧內所示的環氧乙烷及環氧丙烷的鍵結順序並無限制，可無規排列，亦可形成嵌段結構。再者，式中虛線表示與有機聚矽氧烷的矽原子的結合鍵。

【0042】 於平均式 (2) 中，l 為 2 以上的正數，m 為 0 或正數，n 為 0 或正數，o 為 0 或正數， $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ 。較佳為宜為含有(甲基)丙烯酸鹽氧基的有機基的量滿足所述範圍、且所述有機聚矽氧烷具有 25°C 下的黏度 5 mPa·s~10,000 mPa·s、進而佳為黏度 10 mPa·s~5,000 mPa·s 的值。藉由本發明的所述製造方法獲得的含有

(甲基)丙烯酸酯基的有機聚矽氧烷可具有低黏度。較佳為可具有 5 mPa·s~3,000 mPa·s，更佳為可具有 5 mPa·s~2,000 mPa·s，進而佳為可具有 8 mPa·s~1,500 mPa·s，進而可具有 10 mPa·s~1,000 mPa·s，特別是可具有 15 mPa·s~700 mPa·s。該黏度是藉由 BM 型旋轉黏度計所測定的值。l、m、n、及 o 的上限值只要為滿足 $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ 、且有機聚矽氧烷具有所述黏度的值即可。m 的上限值較佳為 998 以下，更佳為 798 以下，進而佳為 598 以下。m 的下限值可為 0，但宜為：較佳為 m 為 1 以上，更佳為 5 以上，進而佳為 8 以上。即，宜為：較佳為 $1 \leq m \leq 998$ ，更佳為 $5 \leq m \leq 798$ ，進而佳為 $8 \leq m \leq 598$ 。n 宜為：較佳為 $0 \leq n \leq 5$ ，更佳為 $0 \leq n \leq 4$ ，進而佳為 $0 \leq n \leq 3$ 。o 宜為：較佳為 $0 \leq o \leq 4$ ，更佳為 $0 \leq o \leq 3$ ，進而佳為 $0 \leq o \leq 2$ 。所述平均式 (2) 所表示的有機聚矽氧烷更佳為具有直鏈結構。

[實施例]

【0043】以下，示出實施例及比較例來對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限制於下述的實施例。

以下，表中的物性是藉由下述試驗法而進行測定者。

再者，例中的份為質量份。

【0044】[(甲基)丙烯酸酯基導入率]

實施例或比較例中的酯交換反應的(甲基)丙烯酸酯基導入率是如下般進行計算。本發明的利用酯化反應的(甲基)丙烯酸酯基的導入率是使用 $^1\text{H-NMR}$ ，作為原料的含有羥基的有機聚矽氧烷的具有羥

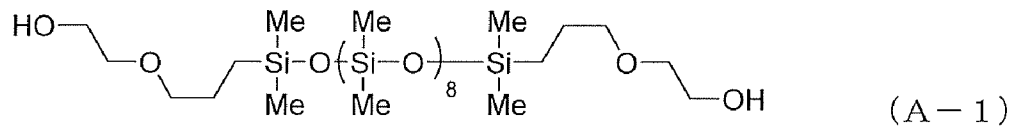
基的有機基的 Si 原子上所鍵結的亞甲基的質子 ($\delta = 0.42$) 於反應前後不變，因此將該質子的峰值作為基準。例如，於丙烯醯基的情況下，若將成為基準的亞甲基的質子的峰值的積分值設為 1.00，利用酯化反應的丙烯醯基的導入率為 100%，則丙烯醯基的三個質子中各個質子的峰值積分值成為 0.50。藉此，由下述式來決定丙烯醯基的導入率。

丙烯醯基導入率 = [(丙烯醯基的三個質子峰值的積分值的平均值) / 0.50] × 100 (%)

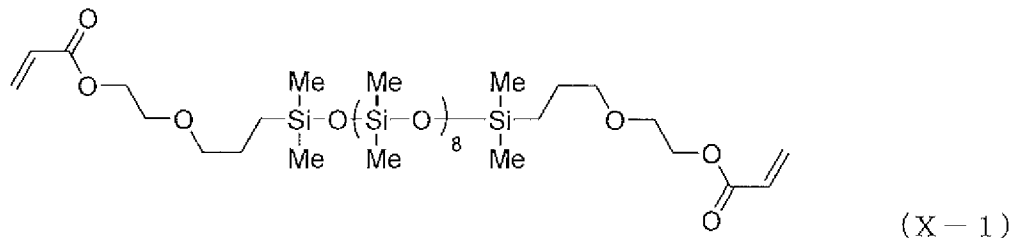
【0045】 [實施例 1]

向安裝有攪拌裝置、溫度計、迪安-斯塔克 (Dean-Stark) 裝置的可分離式燒瓶中裝入下述平均式 (A-1) 所表示的有機聚矽氧烷 91.61 g、(B-1) 丙烯酸 28.39 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 2 莫耳的量)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)0.24 g、(C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳，以鐵換算計成為 0.02 莫耳的量)、(D-1) 甲苯 24 g，於反應體系內成為 120°C 的溫度下將副產生的水蒸餾去除的同時加熱攪拌 12 小時而使其反應。對於該反應溶液，藉由 50°C 且 1 小時、120°C 且 3 小時 20 mmHg 的減壓蒸餾去除將溶劑與未反應成分去除，藉此獲得下述平均式 (X-1) 所表示的有機聚矽氧烷。丙烯醯基導入率為 97%。

[化 8]



[化 9]

**【0046】 [實施例 2]**

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為 (C-2) 硫酸鐵(III)n 水合物 1.124 g (使用富士膠片和光純藥股份有限公司製造者。相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳, 以鐵換算計而成為 0.01 莫耳的量, 作為假定水合水為 30 重量%時的值來算出), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟來獲得生成物。丙烯酸基導入率為 94%。

【0047】 [實施例 3]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為 (C-3) 溴化鐵(III)1.163 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳, 以鐵換算計而成為 0.02 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟來獲得生成物。丙烯酸基導入率為 94%。

【0048】 [實施例 4]

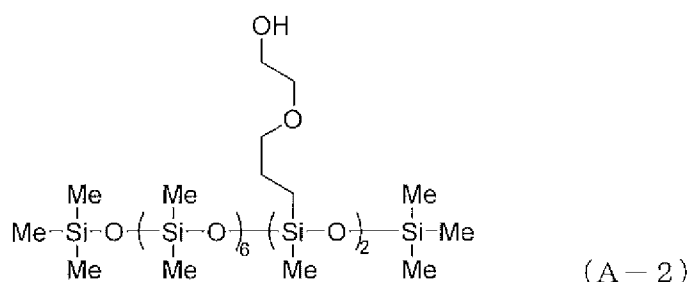
於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為 (C-4) 對甲苯磺酸鐵 6 水合物 1.333 g (相對於所述有機聚矽氧烷

中的羥基 1 莫耳，以鐵換算計而成為 0.01 莫耳的量)，除此以外重覆進行實施例 1 的步驟來獲得生成物。丙烯醯基導入率為 97%。

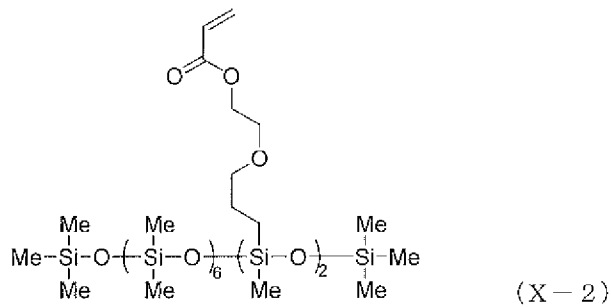
【0049】[實施例 5]

向安裝有攪拌裝置、溫度計、迪安-斯塔克裝置的可分離式燒瓶中裝入下述平均式 (A-2) 所表示的有機聚矽氧烷 91.61 g、(B-1) 丙烯酸 28.39 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 2 莫耳的量)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)0.24 g、(C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.02 莫耳的量)、(D-1) 甲苯 24 g，於反應體系內成為 120°C 的溫度下將副產生的水蒸餾去除的同時加熱攪拌 18 小時而使其反應。對於該反應溶液，藉由 50°C 且 1 小時、120°C 且 3 小時 20 mmHg 的減壓蒸餾去除將溶劑與未反應成分去除，藉此獲得下述平均式 (X-2) 所表示的有機聚矽氧烷。丙烯醯基導入率為 95%。

[化 10]



[化 11]



【0050】 [比較例 1]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為硫酸 0.193 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.01 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟, 結果於一部分產生凝膠狀的固形物, 無法獲得目標有機聚矽氧烷。

【0051】 [比較例 2]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為對甲苯磺酸 0.339 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.01 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟, 結果於一部分產生凝膠狀的固形物, 無法獲得目標有機聚矽氧烷。

【0052】 [比較例 3]

於實施例 1 中代替 (C-1) 氯化鐵(III)6 水合物 1.064 g 而設為甲磺酸 0.189 g (相對於所述有機聚矽氧烷中的羥基 1 莫耳而成為 0.01 莫耳的量), 除此以外重覆進行實施例 1 的步驟, 結果於一部分產生凝膠狀的固形物, 無法獲得目標有機聚矽氧烷。

【0053】[表 1]

(份)	(A-1)	(A-2)	(B-1)	(C-1) 氯化鐵(III) 6水合物	(C-2) 硫酸鐵(III) n水合物	(C-3) 溴化鐵 (III)	(C-4) 對甲苯磺酸鐵 6水合物	硫酸	對甲苯磺酸	甲磺酸	丙烯醯基導 入率(%)
實施例1	91.61		28.39 (2)	1.064 (0.02)							97
實施例2	91.61		28.39 (2)		1.124 (0.01)						94
實施例3	91.61		28.39 (2)			1.163 (0.02)					94
實施例4	91.61		28.39 (2)				1.333 (0.01)				97
實施例5		91.61	28.39 (2)	1.064 (0.02)							95
比較例1	91.61		28.39 (2)					0.193 (0.01)			凝膠化
比較例2	91.61		28.39 (2)						0.339 (0.01)		凝膠化
比較例3	91.61		28.39 (2)							0.189 (0.01)	凝膠化

表中的括弧內的數表示相對於(A-1)或(A-2)的羥基 1 莫耳而言的莫耳比。

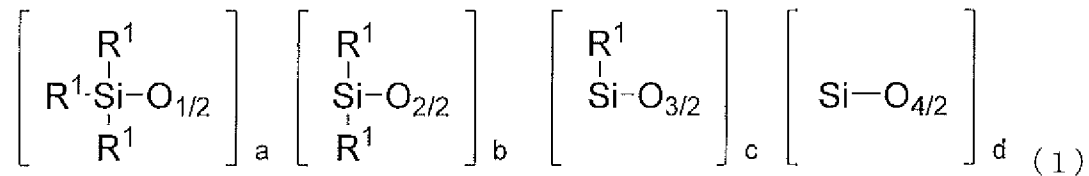
[產業上之可利用性]

【0054】如所述般，基於本發明的製造方法，藉由以鐵化合物為觸媒使具有羥基的有機聚矽氧烷與(甲基)丙烯酸進行反應，能夠合成(甲基)丙烯酸醯基改質有機聚矽氧烷。所獲得的(甲基)丙烯酸醯基改質有機聚矽氧烷可用於放射線硬化型的塗佈劑或添加劑、樹脂等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，包括如下步驟：

使(A)下述平均式(1)所表示的含有羥基的有機聚矽氧烷與相對於(A)成分的羥基的莫耳比為1.0以上的量的(B)(甲基)丙烯酸於相對於所述(A)成分的羥基的莫耳比為0.005~0.1的量的(C)鐵化合物的存在下反應，獲得所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷，



式中， R^1 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數1~10的一價羥基、烷氧基、或者含有羥基的基， R^1 中的至少一個為含有羥基的基， a 為2以上的正數， b 為0或正數， c 為0或正數， d 為0或正數，及 $2 \leq a+b+c+d \leq 1,000$ ，

所述含有羥基的基為於末端具有羥基的一價羥基或(聚)氧基伸烷基烷基。

【請求項2】如請求項1所述的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，其中所述(A)成分中的所述含有羥基的基所鍵結的矽原子的數相對於所有矽原子的數而為1%~50%。

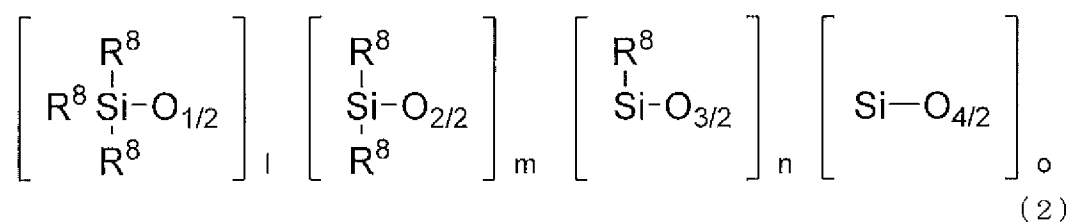
【請求項3】如請求項1所述的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，其中(C)成分為三價的鐵化合物。

【請求項4】如請求項 1 所述的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，其中於所述步驟中，相對於所述 (A) 成分～(C) 成分的合計 100 質量份，以 5 質量份～100 質量份進而調配 (D) 具有沸點 100℃ 以上的有機溶劑。

【請求項5】如請求項 1 所述的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，其中於所述步驟中，相對於所述 (A) 成分 100 質量份，以 0.01 質量份～1 質量份進而調配 (E) 聚合抑制劑。

【請求項6】如請求項 1 至 5 中任一項所述的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，其中於所述步驟中，對於所述 (A) 成分～(C) 成分、以及任意的 (D) 成分及 (E) 成分，於反應容器內混合攪拌的同時以所述反應容器內的混合物成為 100℃ 以上的方式進行加熱，於將副產生的水排除至反應容器外的同時使所述 (A) 成分與 (B) 成分反應。

【請求項7】如請求項 1 至 5 中任一項所述的含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷的製造方法，其中所述含有(甲基)丙烯醯基的有機聚矽氧烷由下述平均式 (2) 表示，



式中，R⁸ 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～10 的一價烴基、烷氧基、所述含有羥基的基、或者含有(甲基)丙烯醯氧基的基，至少一個 R⁸ 為所述含有(甲基)丙烯醯氧基的基，l 為 2 以上

的正數， m 為 0 或正數， n 為 0 或正數， o 為 0 或正數， $2 \leq l+m+n+o \leq 1,000$ ，含有羥基的基所鍵結的矽原子的個數相對於所有矽原子的合計個數而為 0%~30%，

所述含有(甲基)丙烯醯氧基的基為於末端具有(甲基)丙烯醯氧基的一價烴基或(聚)氧基伸烷基烷基。