



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116457363 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202180078224.2

(22) 申请日 2021.11.09

(30) 优先权数据

2020-194714 2020.11.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/041158 2021.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/113724 JA 2022.06.02

(71) 申请人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 增渊毅 片村友大 山中一广

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

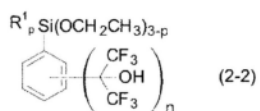
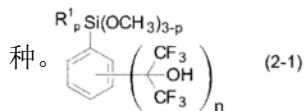
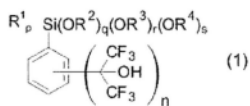
权利要求书10页 说明书25页

(54) 发明名称

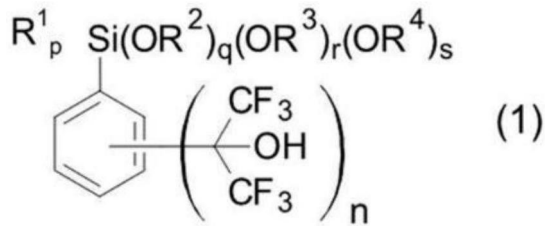
含硅单体、混合物、聚硅氧烷和它们的制造方法

(57) 摘要

一种含硅单体,其用式(1)表示。另外,一种混合物,其包含:(I)至少一种式(1)所示的含硅单体;和,(II)选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一

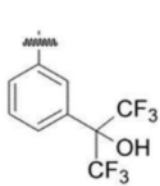
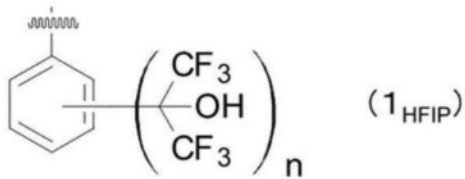


1. 一种(I)式(1)所示的含硅单体,

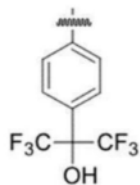


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$,其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ =甲基和 $R^2=R^3=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ =甲基和 $R^2=R^3$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^4$ =甲基和 $R^2=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构。

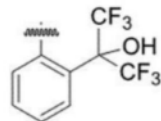
2. 根据权利要求1所述的含硅单体,其中,所述式(1)中的下述基团(1_{HFIP})为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者, p 为0,



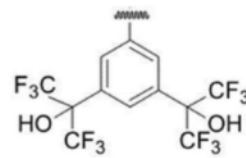
(1A)



(1B)



(1C)



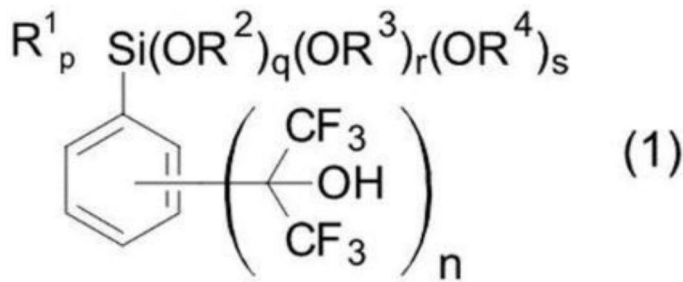
(1D)

式中,波浪线表示交叉的线段为连接键。

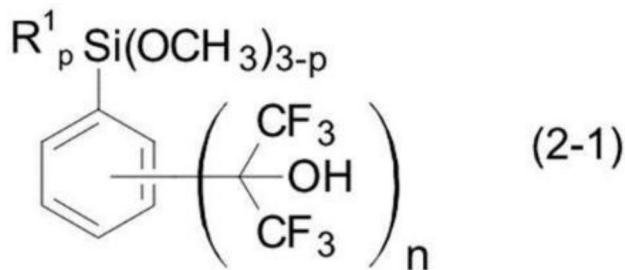
3. 一种混合物,其包含:

至少一种(I)式(1)所示的含硅单体;和,

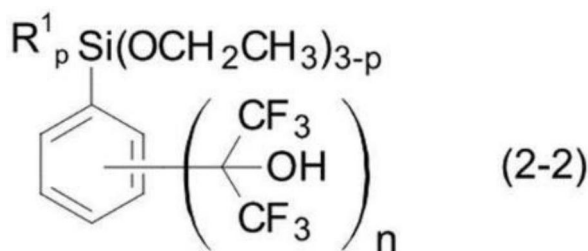
(II) 选自式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种,



R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$,其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ =甲基和 $R^2=R^3=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ =甲基和 $R^2=R^3$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^4$ =甲基和 $R^2=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构,

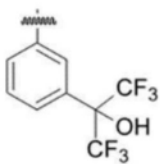
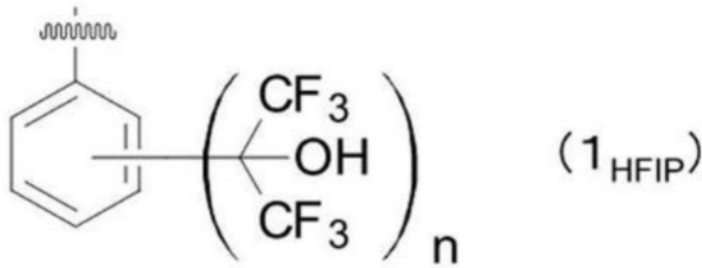


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数,

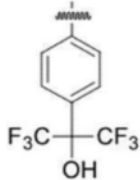


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

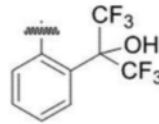
4. 根据权利要求3所述的混合物,其中,所述式(1)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIP})为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者, p 为0,



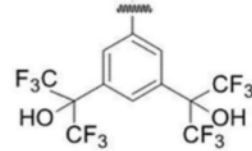
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

式中,波浪线表示交叉的线段为连接键。

5. 根据权利要求3所述的混合物,其中,所述(I)成分与所述(II)成分的比率以质量比满足下述的关系,

$$(I) \text{ 成分} / \{(I) \text{ 成分} + (II) \text{ 成分}\} \geq 0.10.$$

6. 根据权利要求3所述的混合物,其中,所述(I)成分与所述(II)成分的比率以质量比满足下述的关系,

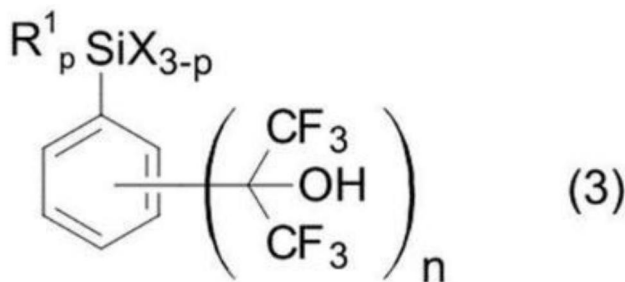
$$(I) \text{ 成分} / \{(I) \text{ 成分} + (II) \text{ 成分}\} \geq 0.17.$$

7. 一种制造混合物的方法,其中,所述方法为使式(3)所示的硅化合物与混合醇反应而制造混合物的方法,

所述混合醇包含(III)甲醇和乙醇中的至少1者、且包含至少一种式(4)所示的醇,

所述混合物包含:至少一种(I)式(1)所示的含硅单体、和

(II)选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种,

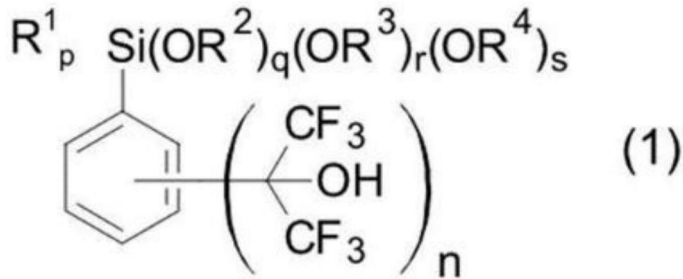


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代,X为卤素原子,n为1~5的整数、p为0~1的整数,

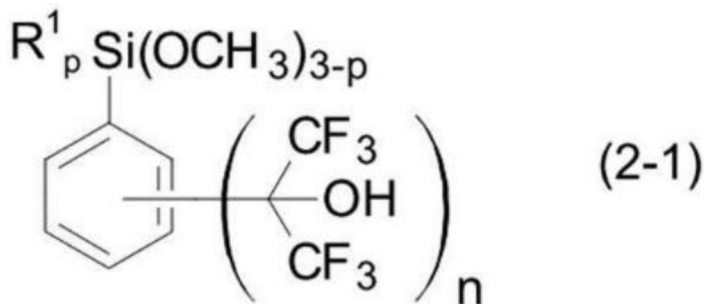


R^6 为碳数3~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分

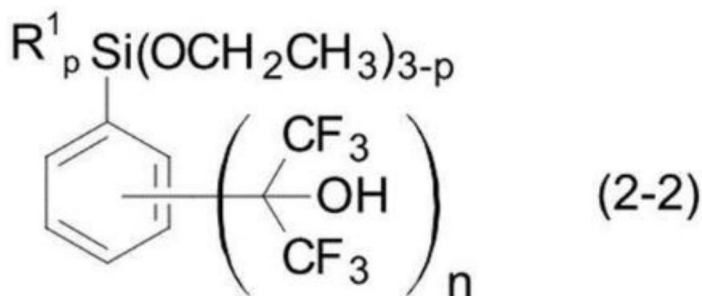
任选被取代为氟原子,



R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$,其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ =甲基和 $R^2=R^3=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ =甲基和 $R^2=R^3$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^4$ =甲基和 $R^2=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构,



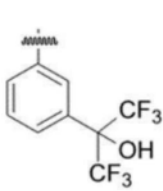
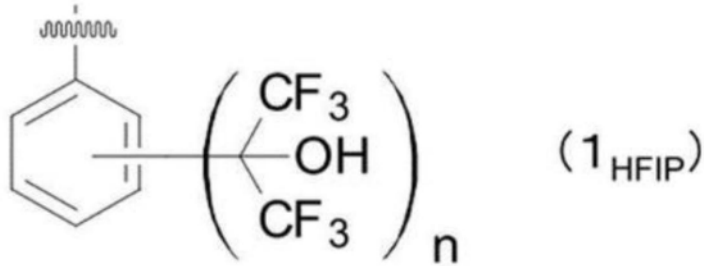
R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数,



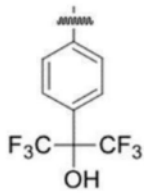
R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

8. 根据权利要求7所述的混合物的制造方法,其中,所述式(3)、式(1)、式(2-1)、式(2-

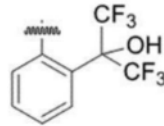
2) 中的下述基团 (1_{HFIP}) 为如下式 (1A) ~ 式 (1D) 所示的基团中的任意者, 所述 p 为 0,



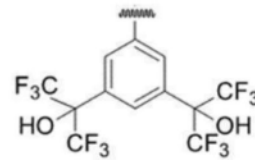
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

式中, 波浪线表示交叉的线段为连接键。

9. 根据权利要求 7 所述的混合物的制造方法, 其中, 使所述 (I) 成分与所述 (II) 成分的比率以质量比计满足下述的关系的方式进行反应,

$$\text{(I) 成分} / \{ \text{(I) 成分} + \text{(II) 成分} \} \geq 0.10.$$

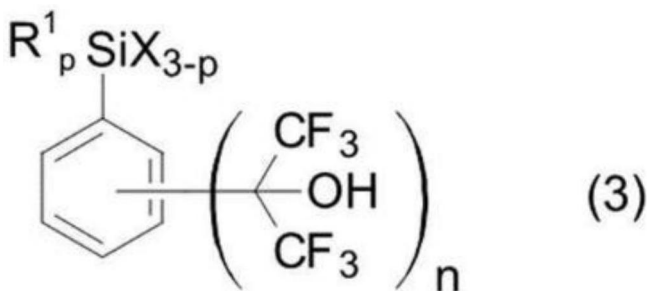
10. 根据权利要求 7 所述的混合物的制造方法, 其中, 使所述 (I) 成分与所述 (II) 成分的比率以质量比计满足下述的关系的方式进行反应,

$$\text{(I) 成分} / \{ \text{(I) 成分} + \text{(II) 成分} \} \geq 0.17.$$

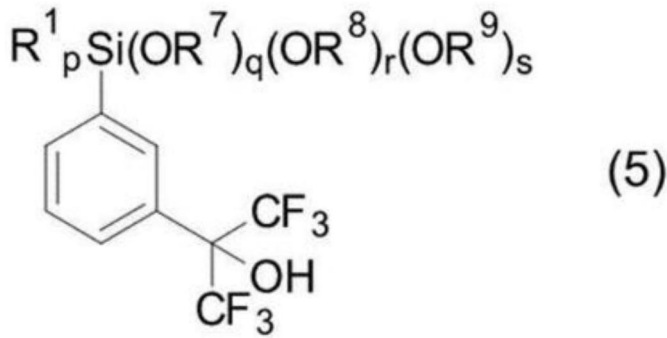
11. 一种制造混合物的方法, 其中, 所述方法为使式 (3) 所示的硅化合物与 (III-1) 甲醇和乙醇的混合物反应而制造混合物的方法,

所述混合物包含: 至少一种 (I-1) 式 (5) 所示的含硅单体、和

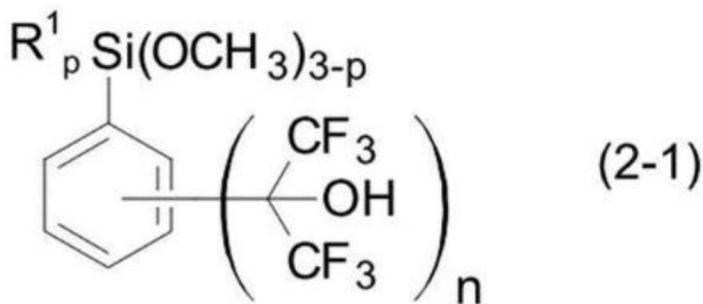
(II) 选自由式 (2-1) 所示的含硅单体和式 (2-2) 所示的含硅单体组成的组中的至少一种,



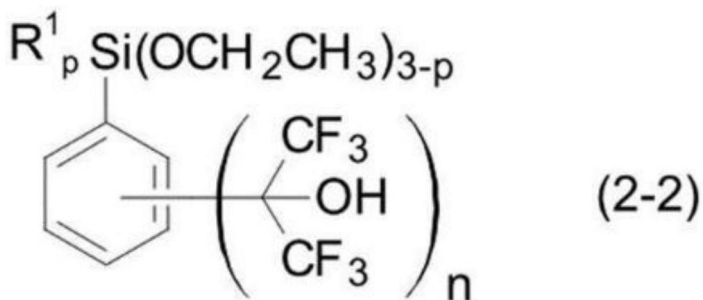
R^1 彼此独立地为氢原子、碳数 1~10 的直链状、碳数 3~10 的支链状或碳数 3~10 的环状的烷基、碳数 2~10 的直链状、碳数 3~10 的支链状或碳数 3~10 的环状的烯基、或苯基, 所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代, X 为卤素原子, n 为 1~5 的整数, p 为 0~1 的整数,



R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^7 、 R^8 、 R^9 彼此独立地为甲基或乙基, p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$,其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时, $R^7=R^8=R^9$ =甲基和 $R^7=R^8=R^9$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时, $R^7=R^8$ =甲基和 $R^7=R^8$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时, $R^7=R^9$ =甲基和 $R^7=R^9$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时, $R^8=R^9$ =甲基和 $R^8=R^9$ =乙基的结构,

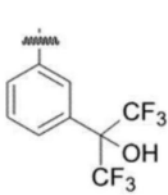
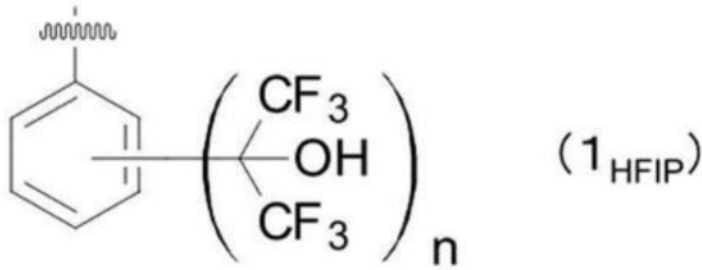


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数,

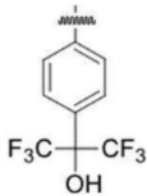


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

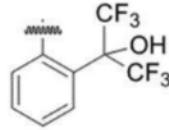
12. 根据权利要求11所述的混合物的制造方法,其中,所述式(3)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIP})为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者,所述 p 为0,



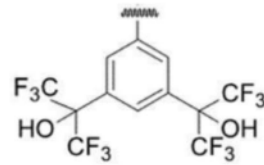
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

式中,波浪线表示交叉的线段为连接键。

13. 根据权利要求11所述的混合物的制造方法,其中,使所述(I-1)成分与所述(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系的方式进行反应,

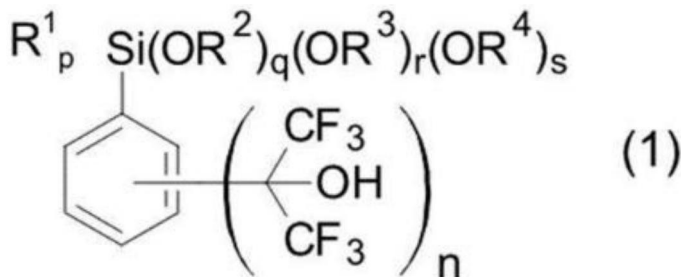
$$\text{(I-1)成分} / \{ \text{(I-1)成分} + \text{(II)成分} \} \geq 0.10。$$

14. 根据权利要求11所述的混合物的制造方法,其中,使所述(I-1)成分与所述(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系的方式进行反应,

$$\text{(I-1)成分} / \{ \text{(I-1)成分} + \text{(II)成分} \} \geq 0.17。$$

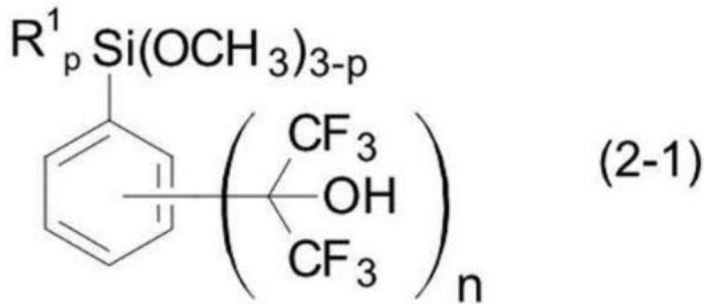
15. 一种聚硅氧烷,其是使下述混合物聚合而成的,所述混合物包含:至少一种(I)式(1)所示的含硅单体、和

(II)选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种,

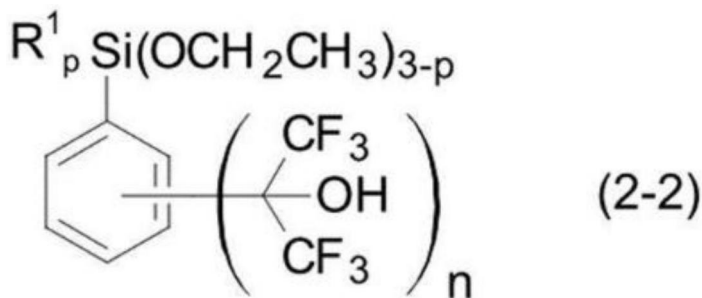


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$,其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ =甲基和 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =甲基和 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $\text{R}^2=\text{R}^4$ =甲基和 $\text{R}^2=\text{R}^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 r

=1、s=1时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构，

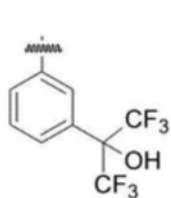
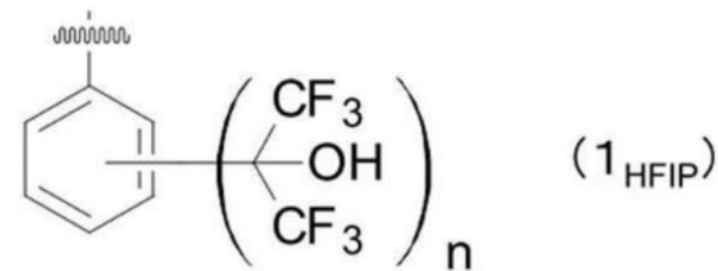


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代，n为1~5的整数、p为0~1的整数，

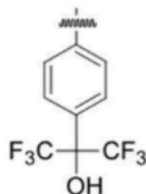


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代，n为1~5的整数、p为0~1的整数。

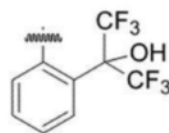
16. 根据权利要求15所述的聚硅氧烷，其中，所述式(1)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIP})为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者，所述p为0，



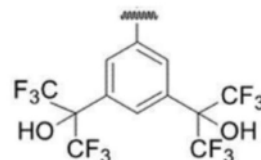
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

式中，波浪线表示交叉的线段为连接键。

17. 根据权利要求15所述的聚硅氧烷,其中,所述(I)成分与所述(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系,

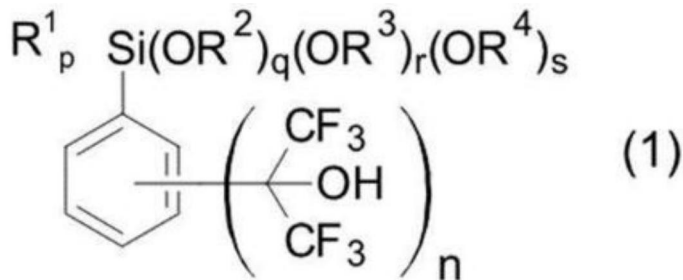
$$(I) \text{ 成分} / \{(I) \text{ 成分} + (II) \text{ 成分}\} \geq 0.10.$$

18. 根据权利要求15所述的聚硅氧烷,其中,所述(I)成分与所述(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系,

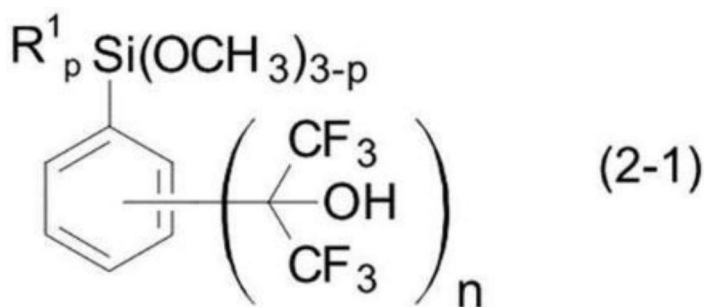
$$(I) \text{ 成分} / \{(I) \text{ 成分} + (II) \text{ 成分}\} \geq 0.17.$$

19. 一种聚硅氧烷的制造方法,其使下述混合物进行聚合,所述混合物包含:至少一种(I)式(1)所示的含硅单体、和

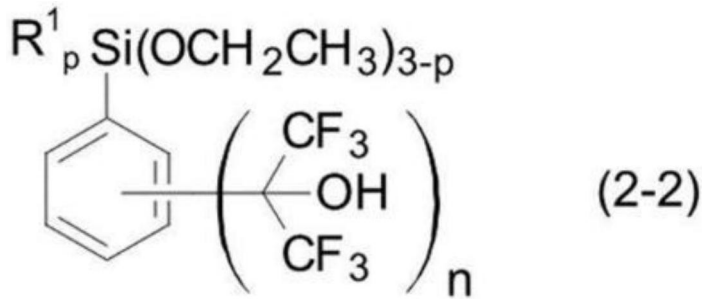
(II) 选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种,



R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$,其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ =甲基和 $R^2=R^3=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ =甲基和 $R^2=R^3$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^4$ =甲基和 $R^2=R^4$ =乙基的结构,另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构,

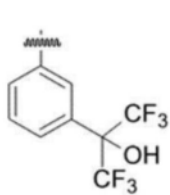
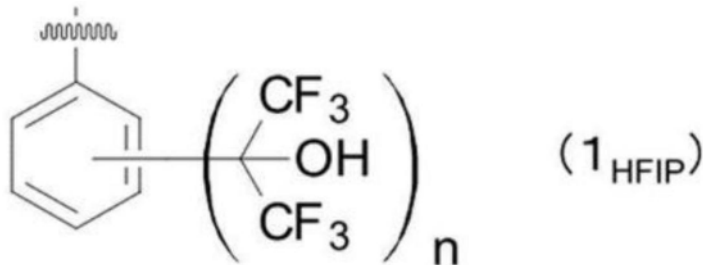


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数,

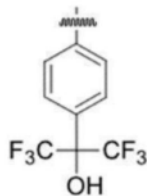


R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,所述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

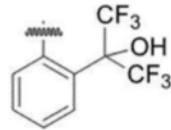
20. 根据权利要求19所述的聚硅氧烷的制造方法,其中,所述式(1)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIP})为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者,所述 p 为0,



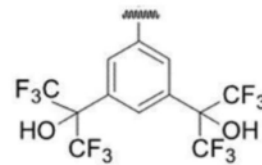
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

式中,波浪线表示交叉的线段为连接键。

21. 根据权利要求19所述的聚硅氧烷的制造方法,其中,所述(I)成分与所述(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系,

$$(I) \text{成分} / \{(I) \text{成分} + (II) \text{成分}\} \geq 0.10.$$

22. 根据权利要求19所述的聚硅氧烷的制造方法,其中,所述(I)成分与所述(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系,

$$(I) \text{成分} / \{(I) \text{成分} + (II) \text{成分}\} \geq 0.17.$$

含硅单体、混合物、聚硅氧烷和它们的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及含硅单体和包含其的混合物、包含硅氧烷键的聚硅氧烷、和它们的制造方法。

背景技术

[0002] 包含硅氧烷键的高分子化合物(以下,有时称为聚硅氧烷)运用其高的耐热性和透明性等而被用作液晶显示器、有机EL显示器的涂覆材料、图像传感器的涂覆材料、以及半导体领域中的封固材料。另外,由于具有高的氧等离子体耐性,因此,也被用作多层抗蚀剂的硬掩模材料。为了将聚硅氧烷用作能形成图案化的感光性材料,要求可溶于碱显影液等碱水溶液中。作为可溶于碱显影液的方法,可以举出使用聚硅氧烷中的硅烷醇基、向聚硅氧烷中导入酸性基团。作为这样的酸性基团,可以举出酚基、羧基、氟甲醇基等。

[0003] 专利文献1中公开了,将硅烷醇基作为对碱显影液的可溶性基团的聚硅氧烷。另一方面,专利文献2中公开了具备酚基的聚硅氧烷,专利文献3中公开了具备羧基的聚硅氧烷,专利文献4中公开了具备六氟异丙醇基(2-羟基-1,1,1,3,3,3-氟异丙基 $[-C(CF_3)_2OH]$)的聚硅氧烷。这些聚硅氧烷通过与光产酸剂或具有醌二叠氮基那样的感光性化合物组合从而用作正型抗蚀剂组合物。

[0004] 涉及正型抗蚀剂组合物的专利文献4、5中公开的、具备六氟异丙醇基(2-羟基-1,1,1,3,3,3-氟异丙基 $[-C(CF_3)_2OH]$)的聚硅氧烷的透明性、耐热性、耐酸性良好,基于该聚硅氧烷的图案结构有希望作为各种元件内的永久结构体。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-242600号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平4-130324号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2005-330488号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2015-129908号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2014-156461号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 专利文献4、5中记载的具有六氟异丙醇基{2-羟基-1,1,1,3,3,3-氟异丙基 $[-C(CF_3)_2OH]$ }的含硅单体是如上述有希望的聚硅氧烷的原料。另一方面,例如3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三甲氧基甲硅烷基苯、3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三乙氧基甲硅烷基苯如果在蒸馏下进行纯化、高纯度化,则刚刚蒸馏后虽然为液体,但是在室温(23℃)下贮藏时成为固体,以工业规模利用的情况下,由本发明人等的研究判定在操作性的观点上存在改善的余地。

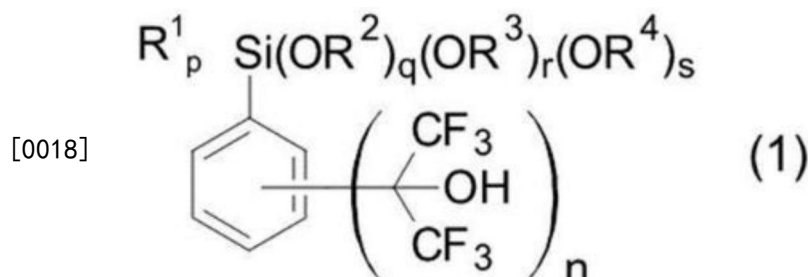
[0014] 因此,本发明人等的目的之一在于,提供:使得具有六氟异丙醇基的聚硅氧烷的工

业规模的制造变得更容易、作为其原料的、在室温(23℃)下为液体的、含硅单体、或包含其的混合物。另外,目的之一在于,提供:制造上述混合物的方法。进而,目的之一在于,提供:使上述混合物聚合而成的聚硅氧烷、和该聚硅氧烷的制造方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了以下提供的发明。

[0017] 本发明的一实施方式的含硅单体用式(1)表示。

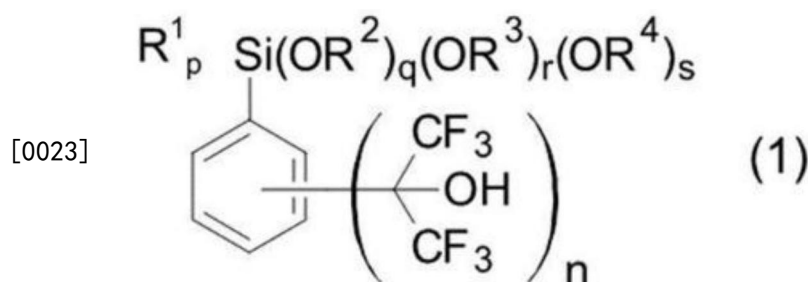


[0019] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

[0020] R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。

[0021] 其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ 为甲基和 $R^2=R^3=R^4$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ 为甲基和 $R^2=R^3$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^4$ 为甲基和 $R^2=R^4$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^3=R^4$ 为甲基和 $R^3=R^4$ 为乙基的结构。

[0022] 本发明的一实施方式的包含含硅单体的混合物包含:至少一种(I)式(1)所示的含硅单体;和,(II)选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种。

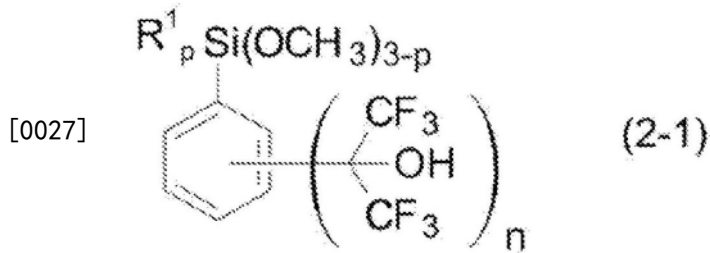


[0024] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

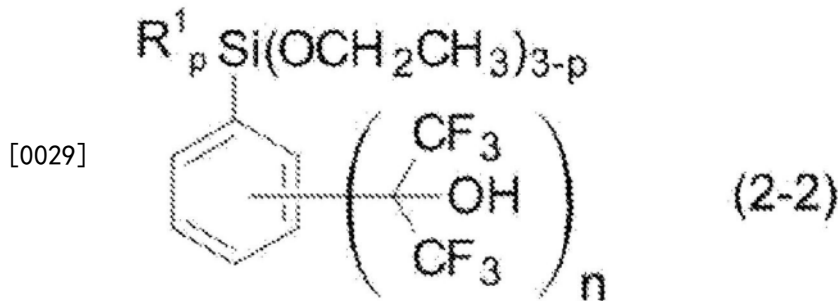
[0025] R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。

[0026] 其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ 为甲基和 $R^2=R^3=R^4$ 为乙基的结构。

另外,排除 $p=1, q=1, r=1, s=0$ 时 $R^2=R^3$ =甲基和 $R^2=R^3$ =乙基的结构。另外,排除 $p=1, q=1, r=0, s=1$ 时 $R^2=R^4$ =甲基和 $R^2=R^4$ =乙基的结构。另外,排除 $p=1, q=0, r=1, s=1$ 时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构。

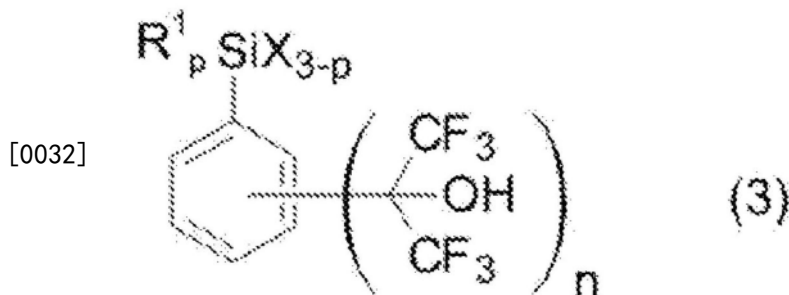


[0028] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。



[0030] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

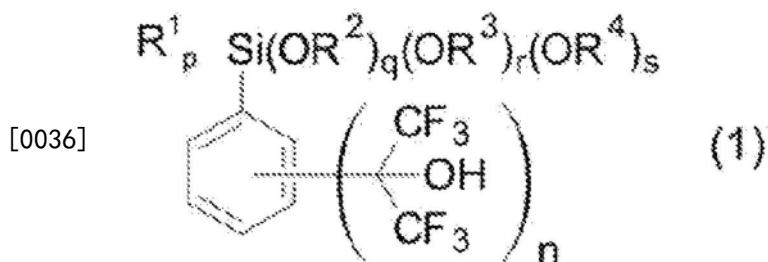
[0031] 制造本发明的一实施方式包含含硅单体的混合物的方法为使式(3)所示的硅化合物与混合醇反应,所述混合醇包含(III)甲醇和乙醇中的至少1者、且包含至少一种式(4)所示的醇。由此,为制造下述混合物的方法,所述混合物包含:至少一种(I)含硅单体(1)、和(II)选自由含硅单体(2-1)、和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种。



[0033] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, X 为卤素原子, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

[0034] R^6OH (4)

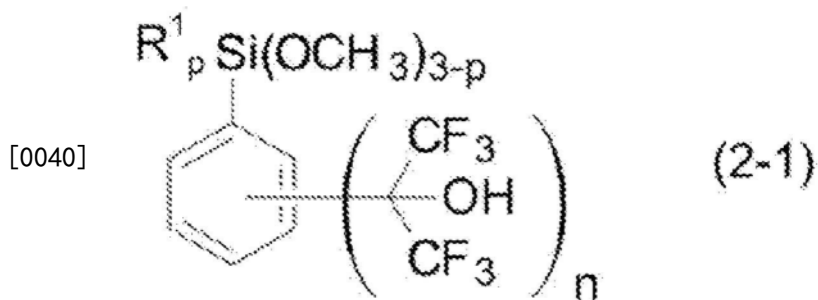
[0035] R⁶为碳数3~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被取代为氟原子。



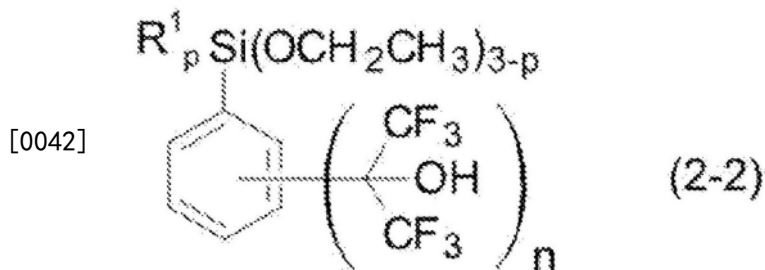
[0037] R¹彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

[0038] R²、R³、R⁴彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代,n为1~5的整数、p为0~1的整数、q为0~1的整数、r为0~1的整数、s为0~1的整数、p+q+r+s=3。其中,排除p=0、q=1、r=1、s=1时R²=R³=R⁴=甲基和R²=R³=R⁴=乙基的结构。

[0039] 另外,排除p=1、q=1、r=1、s=0时R²=R³=甲基和R²=R³=乙基的结构。另外,排除p=1、q=1、r=0、s=1时R²=R⁴=甲基和R²=R⁴=乙基的结构。另外,排除p=1、q=0、r=1、s=1时R³=R⁴=甲基和R³=R⁴=乙基的结构。

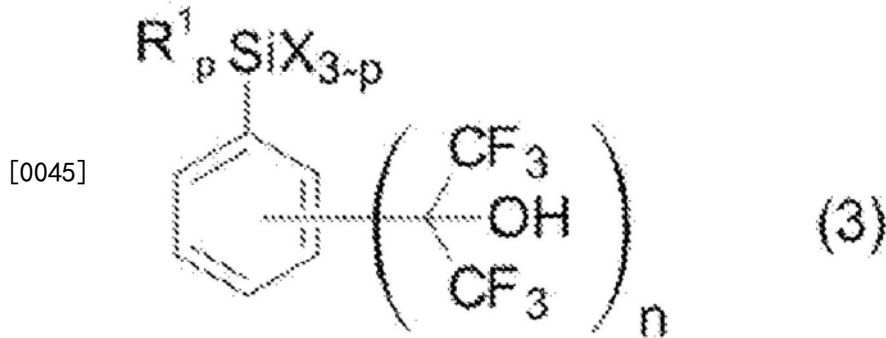


[0041] R¹彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代,n为1~5的整数、p为0~1的整数。

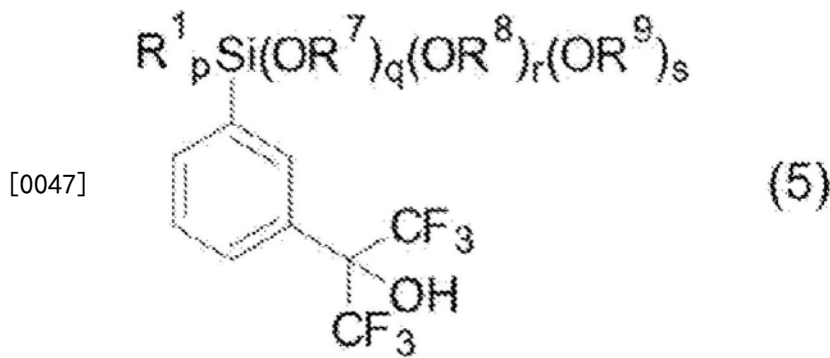


[0043] R¹彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代,n为1~5的整数、p为0~1的整数。

[0044] 本发明的一实施方式的包含含硅单体的混合物的制造方法为使式(3)所示的硅化合物与甲醇和乙醇的混合物反应。由此,制造下述包含含硅单体的混合物,所述包含含硅单体的混合物包含:至少一种式(5)所示的含硅单体、和选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种。



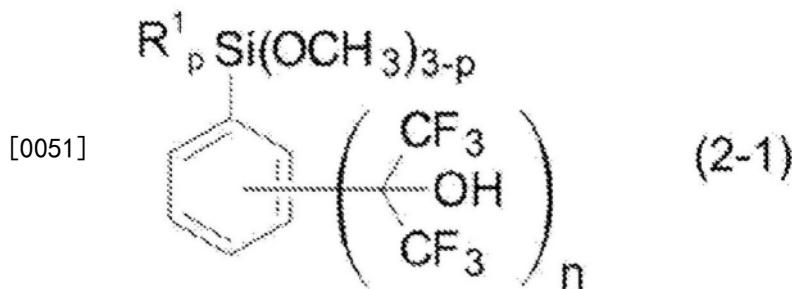
[0046] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代,X为卤素原子,n为1~5的整数、p为0~1的整数。



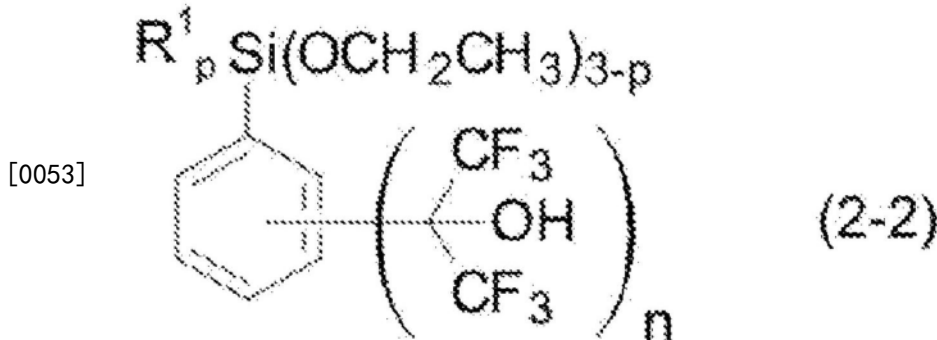
[0048] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

[0049] R^7 、 R^8 、 R^9 彼此独立地为甲基或乙基,p为0~1的整数、q为0~1的整数、r为0~1的整数、s为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时, $R^7=R^8=R^9$ 为甲基和 $R^7=R^8=R^9$ 为乙基的结构。

[0050] 另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时, $R^7=R^8$ 为甲基和 $R^7=R^8$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时, $R^7=R^9$ 为甲基和 $R^7=R^9$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时, $R^8=R^9$ 为甲基和 $R^8=R^9$ 为乙基的结构。

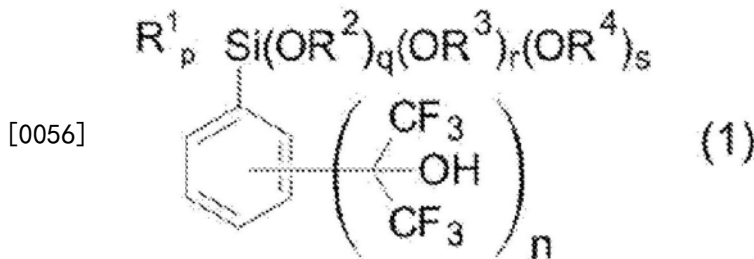


[0052] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。



[0054] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

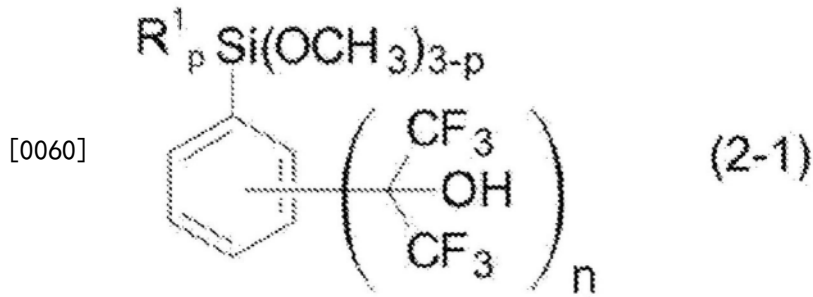
[0055] 本发明的一实施方式的聚硅氧烷是使包含至少一种式(1)所示的含硅单体、和选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种的混合物聚合而成的。



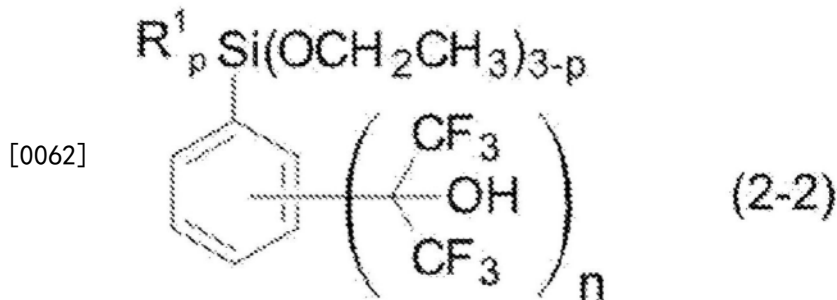
[0057] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

[0058] R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基，烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。

[0059] 其中，排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ 为甲基和 $R^2=R^3=R^4$ 为乙基的结构。另外，排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ 为甲基和 $R^2=R^3$ 为乙基的结构。另外，排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^4$ 为甲基和 $R^2=R^4$ 为乙基的结构。另外，排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^3=R^4$ 为甲基和 $R^3=R^4$ 为乙基的结构。

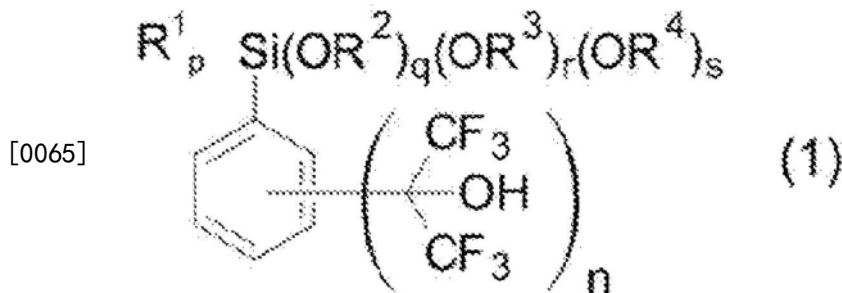


[0061] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。



[0063] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

[0064] 本发明的一实施方式的聚硅氧烷的制造方法为使包含至少一种式(1)所示的含硅单体、和选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种的混合物进行聚合的聚硅氧烷的制造方法。

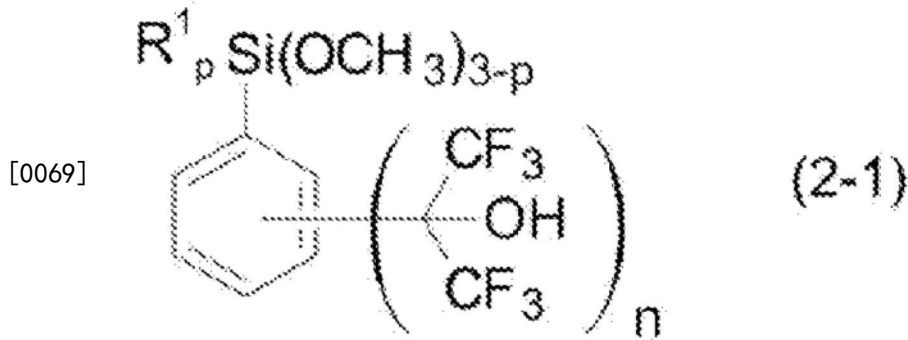


[0066] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

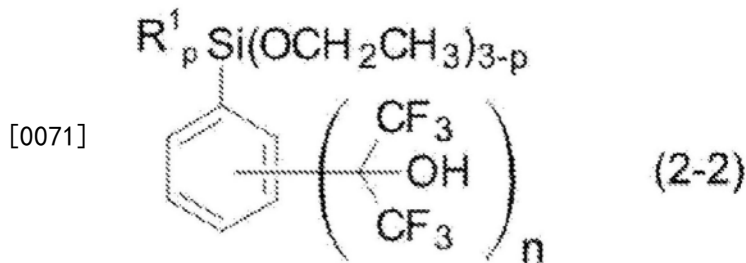
[0067] R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基，烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。

[0068] 其中，排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ 为甲基和 $R^2=R^3=R^4$ 为乙基的结构。另外，排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $R^2=R^3$ 为甲基和 $R^2=R^3$ 为乙基的结构。另外，排除 $p=1$ 、 q

=1、r=0、s=1时 $R^2=R^4$ =甲基和 $R^2=R^4$ =乙基的结构。另外，排除p=1、q=0、r=1、s=1时 $R^3=R^4$ =甲基和 $R^3=R^4$ =乙基的结构。



[0070] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代，n为1~5的整数、p为0~1的整数。



[0072] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代，n为1~5的整数、p为0~1的整数。

[0073] 发明的效果

[0074] 根据本发明，提供：在室温（23℃）下为液体的、含硅单体、或包含其的混合物。另外，提供制造上述混合物的方法。进而，提供：使上述混合物聚合而成的聚硅氧烷、和该聚硅氧烷的制造方法。

具体实施方式

[0075] 以下，对本发明的一实施方式的含硅单体、包含其的混合物、和制造混合物的方法进行说明。其中，不将本发明的实施方式限定性解释为以下所示的实施方式和实施例的记载内容。需要说明的是，本说明书中，数值范围的说明中的“X~Y”的表述只要没有特别限定就表示X以上且Y以下。

[0076] 本说明书中的基（原子团）的表述中，未记载取代或无取代的表述包含不具有取代基者和具有取代基者这两者。例如“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基（无取代烷基），还包含具有取代基的烷基（取代烷基）。

[0077] 本说明书中，“环状的烷基”不仅包含单环结构还包含多环结构。“环烷基”也同样。

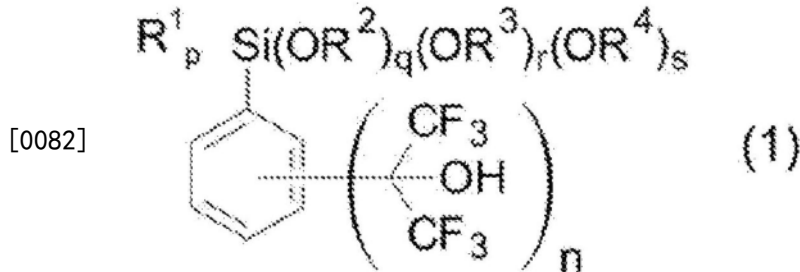
[0078] 本说明书中的“有机基团”的用语只要没有特别限定，就是指从有机化合物中去掉了1个以上氢原子而得到的原子团。例如，“1价的有机基团”是指，从任意有机化合物中去掉

了1个氢原子而得到的原子团。

[0079] 本说明书中,将 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 所示的六氟异丙醇基有时表述为“HFIP基”。

[0080] <1.含硅单体(1)>

[0081] 首先,对本发明的一实施方式的含硅单体(1)进行说明。以下中,将式(1)所示的含硅单体记作含硅单体(1)。

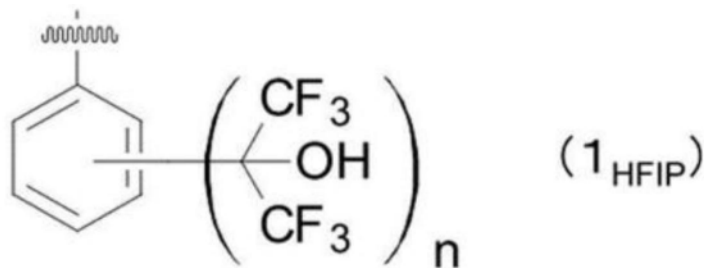


[0083] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代。

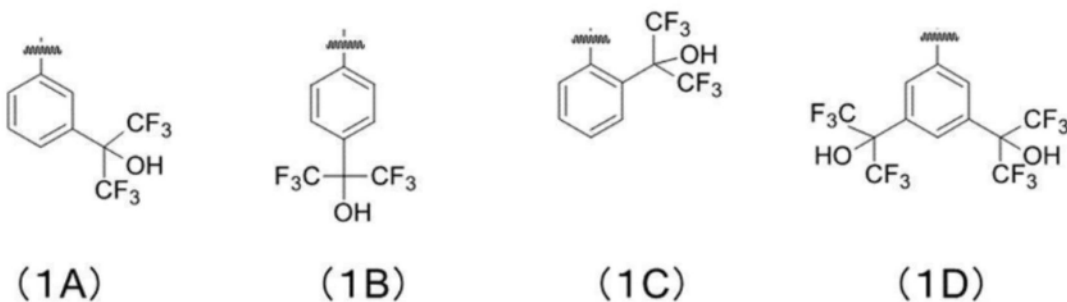
[0084] R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地为碳数1~5的直链状或碳数3~5的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。

[0085] 其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ =甲基和 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4$ =乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =甲基和 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时 $\text{R}^2=\text{R}^4$ =甲基和 $\text{R}^2=\text{R}^4$ =乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时 $\text{R}^3=\text{R}^4$ =甲基和 $\text{R}^3=\text{R}^4$ =乙基的结构。

[0086] 一实施方式中,式(1)的下述基团(1_{HFIP})优选为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者。另外,式(1)中, p 优选为0。式(1)中, $p=0$ 的结构、即具有三维结构时,变得容易满足作为永久膜时的耐热性和耐溶剂性等要求物性,故优选。



[0087]



[0088] (式中,波浪线表示交叉的线段为连接键。)

[0089] 作为含硅单体(1)的一例,例如 $p=0$ 、 $q=r=s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =丙基的结构者、 $p=0$ 、 $q=r=s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =异丁基的结构者、 $p=0$ 、 $q=r=s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =异戊基的结构者是优选的。取这些结构的硅单体(1)即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也保持为液体,故优选。

[0090] 另外,作为含硅单体(1)的一例,例如 $p=0$ 、 $q=r=s=1$ 时、取 $R^2=R^3$ =甲基和 R^4 =乙基的结构者、 $p=0$ 、 $q=r=s=1$ 时、取 $R^2=R^3$ =乙基和 R^4 =甲基的结构者、 $p=0$ 、 $q=r=s=1$ 时、取 $R^2=R^3$ =乙基和 R^4 =丙基的结构者是优选的。取这些结构的含硅单体(1)即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也保持为液体,故优选。

[0091] 含硅单体(1)中, $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =甲基的结构的情况下、或 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =乙基的结构的情况下,即使在室温下贮藏、或在冷藏下贮藏也成为固体。另外,含硅单体(1)中, $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时、取 $R^2=R^3$ =甲基的结构的情况下、或取 $R^2=R^3$ =乙基的结构的情况下,即使在室温下贮藏、或在冷藏下贮藏也成为固体。另外,含硅单体(1)中, $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时、取 $R^2=R^4$ =甲基的结构的情况下、或取 $R^2=R^4$ =乙基的结构的情况下也成为固体。另外,含硅单体(1)中, $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时、取 $R^3=R^4$ =甲基的结构的情况下、或取 $R^3=R^4$ =乙基的结构的情况下也成为固体。因此,以工业规模利用的情况下,在操作性的观点上存在改善的余地。

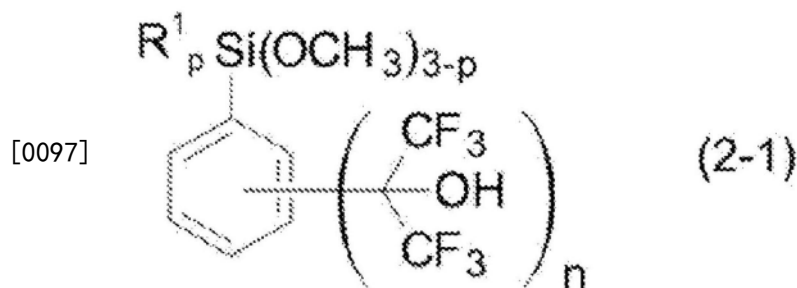
[0092] 本发明的一实施方式的含硅单体(1)即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也可以保持为液体。由此,以工业规模利用的情况下,也可以容易操作。

[0093] <2. 包含含硅单体的混合物>

[0094] 接着,对本发明的一实施方式的包含含硅单体的混合物进行说明。包含含硅单体的混合物包含至少一种(I)含硅单体(1)、和(II)选自由式(2-1)所示的含硅单体和式(2-2)所示的含硅单体组成的组中的至少一种。以下中,将式(2-1)所示的含硅单体记作含硅单体(2-1),将式(2-2)所示的含硅单体记作含硅单体(2-2)。

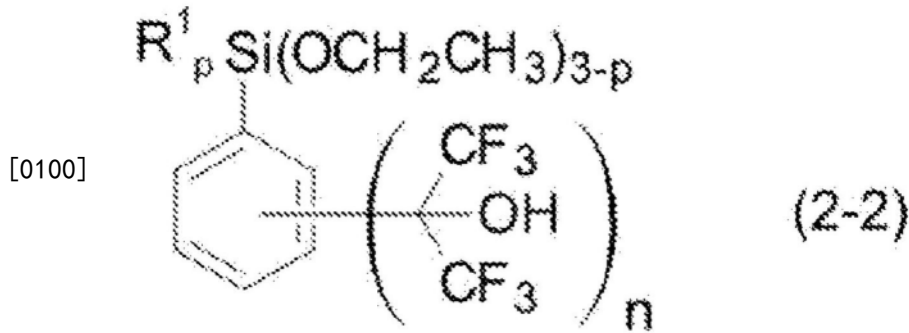
[0095] 对于包含含硅单体的混合物中的、含硅单体(1),如<1. 含硅单体(1)>中所说明。

[0096] 含硅单体(2-1)如以下所述。



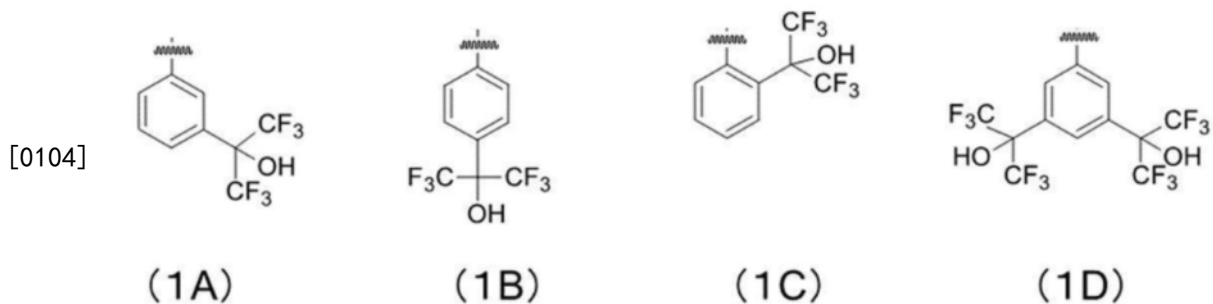
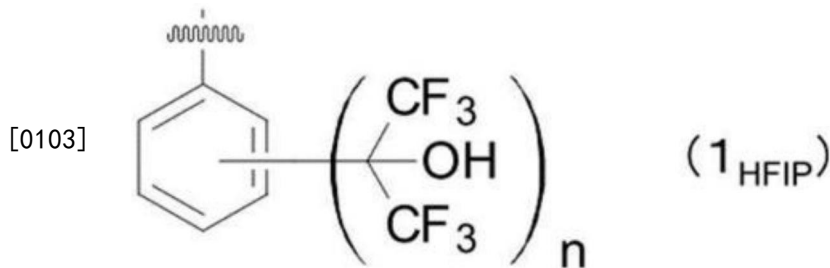
[0098] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

[0099] 含硅单体(2-2)如以下所述。



[0101] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

[0102] 式(1)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIP})优选为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者。另外，式(1)中 p 优选为0。



[0105] (式中，波浪线表示交叉的线段为连接键。)

[0106] 含硅单体(2-1)相当于含硅单体(1)中、 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =甲基的结构时的含硅单体。含硅单体(2-2)相当于含硅单体(1)中、 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时、取 $R^2=R^3=R^4$ =乙基的结构时的含硅单体。如上述，这些含硅单体的单独、和仅由这些含硅单体构成的混合物即使在室温(23℃)下贮藏时，或在冷藏(4℃)下贮藏时也成为固体。

[0107] 然而，包含含有(I)含硅单体(1)至少一种和(II)选自自由含硅单体(2-1)、和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种的含硅单体的混合物中，即使在室温(23℃)下贮藏时也可以成为液体。进而，如后述，通过选择适当的混合比率，从而即使在冷藏(4℃)下贮藏时也可以成为液体。

[0108] 亦即，通过在迄今为止在室温下、在冷藏下均为固体、以工业规模有时难以利用的(II)选自自由含硅单体(2-1)、和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种中混合本发明的一实施方式的含硅单体而形成混合物，从而在室温下、在冷藏下均可以形成液体。根据本发明的一实施方式的含硅单体包含固体的(II)成分而可以液体化的效果，在更广泛的组成中，在

室温、在冷藏下均可以形成液体。

[0109] 本发明的一实施方式的含硅单体混合物优选(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系。

[0110] (I)成分/{(I)成分+(II)成分} ≥ 0.10

[0111] 通过(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足上述的关系,从而在室温下,可以使包含含硅单体的混合物形成液体。

[0112] 另外,本发明的一实施方式的混合物更优选(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系。

[0113] (I)成分/{(I)成分+(II)成分} ≥ 0.17

[0114] 通过(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足上述的关系,从而在室温下、在冷藏下、均可以使包含含硅单体的混合物形成液体。

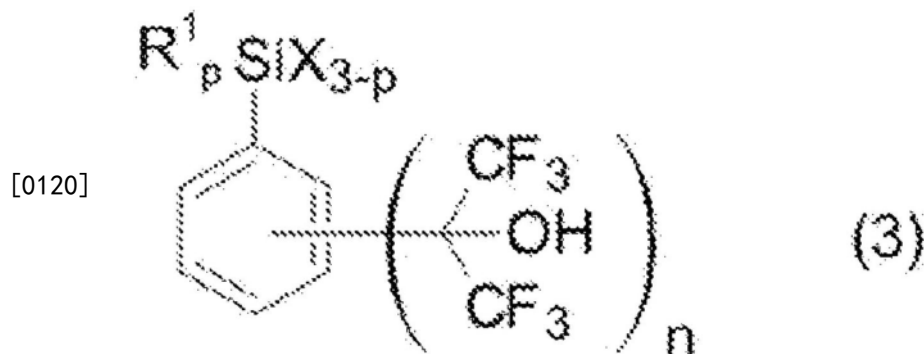
[0115] <3. 包含含硅单体的混合物的制造方法>

[0116] 本发明的一实施方式的包含含硅单体的混合物是通过使式(3)所示的硅化合物与混合醇反应而得到的,其中,所述混合醇包含甲醇和乙醇中的至少一者、且包含至少一种式(4)所示的醇的。以下中,将式(3)所示的硅化合物记作硅化合物(3)。另外,将式(4)所示的醇记作醇(4)。

[0117] 对包含含硅单体的混合物的制造方法中的原料化合物、反应产物、和反应条件等以下进行说明。

[0118] (硅化合物)

[0119] 硅化合物(3)用以下的式子表示。



[0121] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代,X为卤素原子,n为1~5的整数、p为0~1的整数。

[0122] (混合醇)

[0123] 作为混合醇,包含甲醇和乙醇中的至少1者、且包含醇(4)的至少一种。醇(4)可以根据包含目标含硅单体的混合物而选择。作为醇(4),具体而言,可以使用1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇(异丁醇)、2-甲基-2-丁醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇(异戊醇)、2-甲基-1-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-戊醇、3-甲基-2-丁醇、3-戊醇、2-甲基-2-丁醇、3-氟丙醇、3,3-二氟丙醇、3,3,3-三氟丙醇、2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,3,3,3-五氟丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇等。使混合醇反应时,如果混入水分,则硅化合物(3)的水解反应、缩合反应会进行,

包含目标含硅单体的混合物的收率下降,因此,优选使用含有的水分量少的混合醇。具体而言,混合醇所含有的水分量优选5wt%以下、进一步优选1wt%以下。

[0124] (反应条件)

[0125] 制造本发明的一实施方式的混合物时的反应方法没有特别限定。作为典型例,可以举出在硅化合物(3)中滴加混合醇并反应的方法、或在混合醇中滴加硅化合物(3)并反应的方法。

[0126] 使用的混合醇的量没有特别限定。在反应效率良好地进行的方面,相对于硅化合物(3)中所含的Si-X键,优选1摩尔当量以上且10摩尔当量以下、更优选1摩尔当量以上且3摩尔当量以下。

[0127] 混合醇或硅化合物(3)的添加时间没有特别限定。作为添加时间,例如优选10分钟以上且24小时以下、更优选30分钟以上且6小时以下。另外,对于滴加中的反应温度,根据反应条件而最佳的温度不同,具体而言,优选0°C以上且70°C以下。

[0128] 滴加结束后边持续搅拌边进行熟化,从而可以结束反应。熟化时间没有特别限定,在使理想的反应充分进行的方面,优选30分钟以上且6小时以下。另外,熟化中的反应温度优选与滴加时相同、或高于滴加时。熟化中的反应温度具体而言优选10°C以上且80°C以下。

[0129] 混合醇与硅化合物(3)的反应性高,卤代甲硅烷基迅速地被转化为烷氧基甲硅烷基,为了促进反应、抑制副反应,优选在反应时将产生的卤化氢去除。作为卤化氢的去除方法,除添加胺化合物、邻位酯、烷醇钠、环氧化合物、烯烃类等公知的卤化氢捕捉剂之外,还有:通过加热、脱气、减压加热或干燥氮气的鼓泡而将生成的卤化氢气体去除至体系外的方法。这些方法可以单独进行,或者也可以组合多种而进行。

[0130] 作为卤化氢捕捉剂,可以举出邻位酯或烷醇钠。作为邻位酯,可以示例邻甲酸三甲酯、邻甲酸三乙酯、邻甲酸三丙酯、邻甲酸三异丙酯、邻乙酸三甲酯、邻乙酸三乙酯、邻丙酸三甲酯、或邻苯甲酸三甲酯。出于获得容易的方面,优选为邻甲酸三甲酯或邻甲酸三乙酯。作为钠烷醇,可以示例甲醇钠或乙醇钠。

[0131] 混合醇与硅化合物(3)的反应液可以用溶剂稀释。使用的溶剂只要不与使用的混合醇和硅化合物(3)反应就没有特别限制,可以使用戊烷、己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、二乙醚、二丁醚、二异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、或1,4-二氧杂环己烷等。可以将这些溶剂单独使用、或混合而使用。

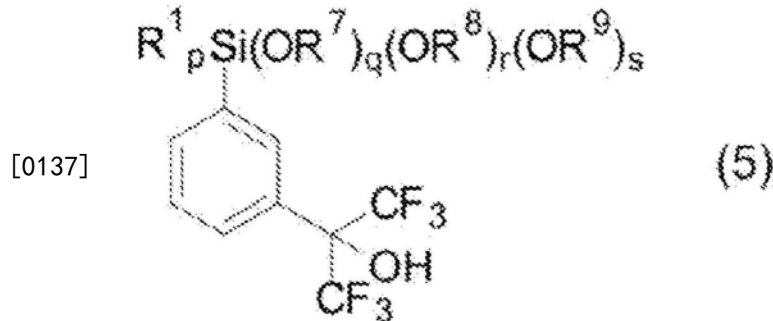
[0132] 优选通过气相色谱法等通用的分析方法,确认原料被充分消耗后,使反应结束。反应结束后,通过过滤、提取、蒸馏等方法,进行纯化,从而可以得到包含含硅单体的混合物。

[0133] 通过上述方法制造的包含含硅单体的混合物包含:(I)含硅单体(1)至少一种、和(II)选自由含硅单体(2-1)和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种。含硅单体(1)即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也均保持为液体。另一方面,含硅单体(2-1)和含硅单体(2-2)即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也均保持为固体。通过将本发明的一实施方式的含硅单体(1)与选自由含硅单体(2-1)和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种混合,从而即使在室温下贮藏时也可以保持为液体。进而,通过选择适当的混合比率,从而即使在冷藏下贮藏时也可以保持为液体。由此,即使以工业规模利用包含含硅单体的混合物的情况下,也可以使操作容易。

[0134] <4. 包含含硅单体的混合物的制造方法>

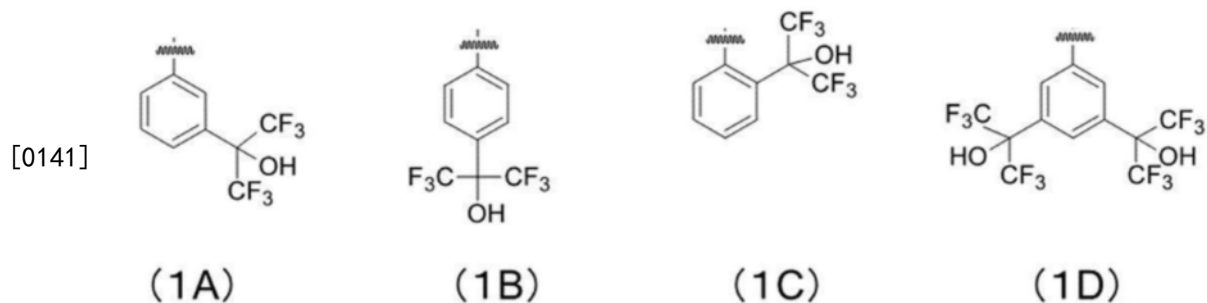
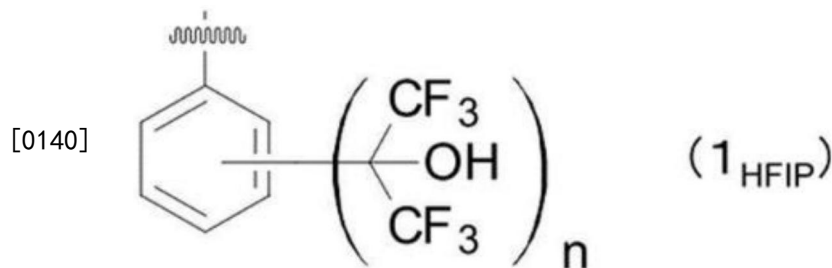
[0135] 另外,本发明的一实施方式的包含含硅单体的混合物也可以通过使硅化合物(3)与甲醇和乙醇的混合物反应而得到。该情况下,包含含硅单体的混合物包含:(I-1)式(5)所示的含硅单体至少一种、和(II)选自由含硅单体(2-1)和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种。以下中,将式(5)所示的含硅单体记作含硅单体(5)。

[0136] 另外,含硅单体(5)如以下所述。



[0138] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^7 、 R^8 、 R^9 彼此独立地为甲基或乙基, p 为0~1的整数、 q 为0~1的整数、 r 为0~1的整数、 s 为0~1的整数、 $p+q+r+s=3$ 。其中,排除 $p=0$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时, $R^7=R^8=R^9$ 为甲基和 $R^7=R^8=R^9$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=1$ 、 $s=0$ 时, $R^7=R^8$ 为甲基和 $R^7=R^8$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=1$ 、 $r=0$ 、 $s=1$ 时, $R^7=R^9$ 为甲基和 $R^7=R^9$ 为乙基的结构。另外,排除 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 、 $s=1$ 时, $R^8=R^9$ 为甲基和 $R^8=R^9$ 为乙基的结构。

[0139] 式(3)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIIP})优选为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者。另外,式(1)中 p 优选为0。



[0142] (式中,波浪线表示交叉的线段为连接键。)

[0143] 本发明的一实施方式的混合物的制造方法优选(I-1)成分与(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系。

[0144] (I-1)成分/{(I-1)成分+(II)成分} ≥ 0.10

[0145] 通过 (I-1) 成分与 (II) 成分的比率以质量比计满足上述的关系,从而可以使得到的包含含硅单体的混合物在室温下形成液体。

[0146] 另外,本发明的一实施方式的混合物的制造方法更优选 (I-1) 成分与 (II) 成分的比率以质量比计满足下述的关系。

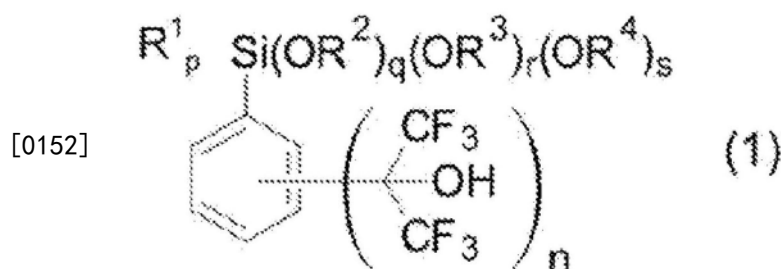
[0147] (I-1) 成分 / {(I-1) 成分 + (II) 成分} ≥ 0.17

[0148] 通过 (I-1) 成分与 (II) 成分的比率以质量比计满足上述的关系,从而可以使得到的包含含硅单体的混合物在室温下、在冷藏下均可以形成液体。

[0149] 作为含硅单体 (5) 的一例,例如优选 $p=0, q=r=s=1$ 时、取 $R^7=R^8$ = 甲基、 R^9 = 乙基的结构者、 $p=0, q=r=s=1$ 时、取 $R^7=R^8$ = 乙基、 R^9 = 甲基的结构者。取这些结构的含硅单体 (5) 优选即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也保持为液体。另一方面,含硅单体 (2-1) 和含硅单体 (2-2) 即使在室温下贮藏时、或在冷藏下贮藏时也均保持为固体。通过将本发明的一实施方式的含硅单体 (5)、与选自由含硅单体 (2-1) 和含硅单体 (2-2) 组成的组中的至少一种混合,从而即使在室温下贮藏时也可以保持为液体。进而,通过选择适当的混合比率,从而即使在冷藏下贮藏时也可以保持为液体。由此,即使以工业规模利用包含含硅单体的混合物的情况下,也可以使操作容易。

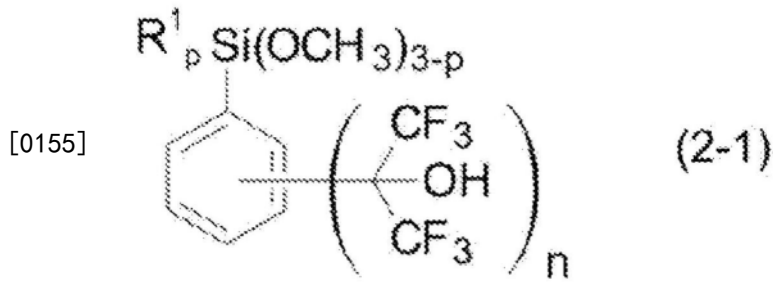
[0150] <5. 聚硅氧烷>

[0151] 接着,对本发明的一实施方式的聚硅氧烷进行说明。聚硅氧烷是通过使包含含硅单体的混合物进行聚合(水解缩聚反应)而得到的,所述包含含硅单体的混合物包含 (I) 式 (1) 所示的含硅单体至少一种、和 (II) 选自由式 (2-1) 所示的含硅单体和式 (2-2) 所示的含硅单体组成的组中的至少一种。

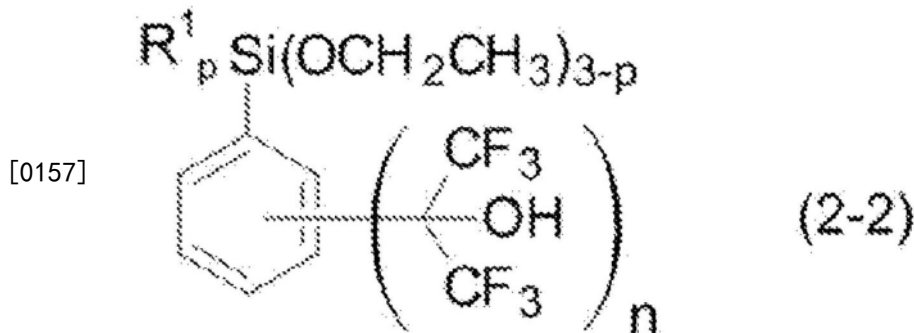


[0153] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数 1~10 的直链状、碳数 3~10 的支链状或碳数 3~10 的环状的烷基、碳数 2~10 的直链状、碳数 3~10 的支链状或碳数 3~10 的环状的烯基、或苯基,前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, R^2, R^3, R^4 彼此独立地为碳数 1~5 的直链状或碳数 3~5 的支链状的烷基,烷基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代, n 为 1~5 的整数、 p 为 0~1 的整数、 q 为 0~1 的整数、 r 为 0~1 的整数、 s 为 0~1 的整数、 $p+q+r+s=3$ 。其中,排除 $p=0, q=1, r=1, s=1$ 时 $R^2=R^3=R^4$ = 甲基和 $R^2=R^3=R^4$ = 乙基的结构。另外,排除 $p=1, q=1, r=1, s=0$ 时 $R^2=R^3$ = 甲基和 $R^2=R^3$ = 乙基的结构。另外,排除 $p=1, q=1, r=0, s=1$ 时 $R^2=R^4$ = 甲基和 $R^2=R^4$ = 乙基的结构。

[0154] 另外,排除 $p=1, q=0, r=1, s=1$ 时 $R^3=R^4$ = 甲基和 $R^3=R^4$ = 乙基的结构。

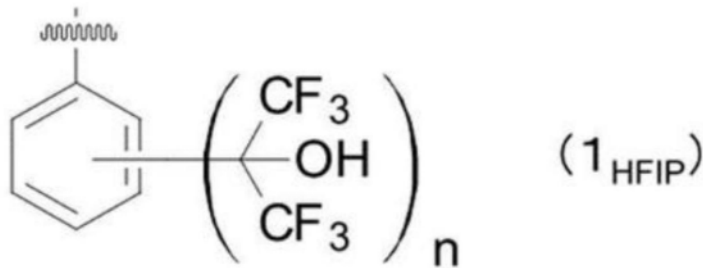


[0156] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

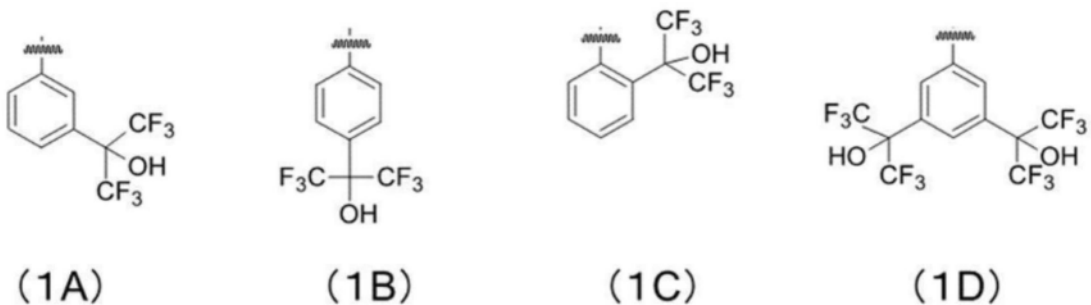


[0158] R^1 彼此独立地为氢原子、碳数1~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烷基、碳数2~10的直链状、碳数3~10的支链状或碳数3~10的环状的烯基、或苯基，前述的烷基、烯基、或苯基中的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代， n 为1~5的整数、 p 为0~1的整数。

[0159] 式(1)、式(2-1)、式(2-2)中的下述基团(1_{HFIP})优选为如下式(1A)~式(1D)所示的基团中的任意者。另外，式(1)中 p 优选为0。



[0160]



[0161] (式中，波浪线表示交叉的线段为连接键。)

[0162] 本发明的一实施方式的混合物作为聚硅氧烷的原料使用时，优选(I)成分与(II)

成分的比率以质量比计满足下述的关系。

[0163] (I)成分/{(I)成分+(II)成分} ≥ 0.10

[0164] 通过(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足上述的关系,从而在室温下,可以使包含含硅单体的混合物形成液体。因此,制造聚硅氧烷时,容易以工业规模操作该混合物。

[0165] 另外,本发明的一实施方式的混合物作为聚硅氧烷的原料使用时,更优选(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足下述的关系。

[0166] (I)成分/{(I)成分+(II)成分} ≥ 0.17

[0167] 通过(I)成分与(II)成分的比率以质量比计满足上述的关系,从而在室温下、在冷藏下、均可以使包含含硅单体的混合物形成液体。因此,制造聚硅氧烷时,更容易以工业规模操作该混合物。

[0168] 本水解缩聚反应可以以水解性硅烷的水解和缩合反应中的一般的方法进行。具体而言,在反应容器内加入包含(I)含硅单体(1)至少一种、和(II)选自由含硅单体(2-1)和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种的、包含含硅单体的混合物后,在反应器内加入用于水解的水、根据需要的用于进行缩聚反应的催化剂、和反应溶剂并搅拌,根据需要进行加热,使水解和缩聚反应进行,从而得到聚硅氧烷(的溶液)。需要说明的是,将即使不添加特殊的反应溶剂通过水解也使聚硅氧烷与上述水混溶、形成均匀的溶液状态而得到者记作“聚硅氧烷的溶液”。详细不清楚,但认为,通过水解,由上述含硅单体(1)、和选自由含硅单体(2-1)和含硅单体(2-2)组成的组中的至少一种衍生而来的聚硅氧烷的硅烷醇基有助于上述与水的混溶,或副产的溶剂成分(例如,使用烷氧基硅烷的情况下,为对应的醇副产的)有助于聚硅氧烷与上述水的混溶。另外,在进行上述水解缩聚得到的聚硅氧烷(的溶液)中,也可以进一步添加与后述的反应溶剂同样的溶剂。

[0169] (催化剂)

[0170] 对用于使缩聚反应进行的催化剂没有特别限制,可以举出酸催化剂、碱催化剂。作为酸催化剂,可以示例盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、樟脑磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲酸、马来酸、丙二酸、或琥珀酸等多元羧酸、或者这些酸的酐。作为碱催化剂,可以示例三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、二乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾、或碳酸钠。

[0171] (反应溶剂)

[0172] 前述水解和缩聚反应中,未必使用反应溶剂,可以将原料化合物、水、催化剂混合并进行水解缩聚。另一方面,使用反应溶剂的情况下,其种类没有特别限定。其中,出于对原料化合物、水、催化剂的溶解性,优选极性溶剂、进一步优选醇系溶剂。作为醇系溶剂,可以示例甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、或2-丁醇。

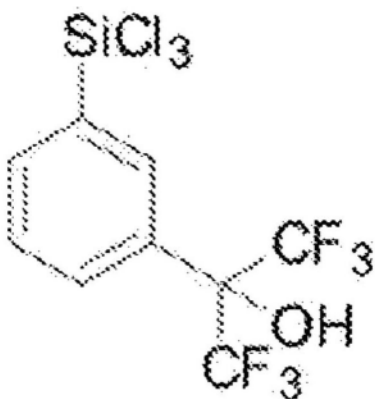
[0173] 另外,反应后,可以根据需要实施通过提取、水洗等而调整聚硅氧烷的溶液的pH的工序,也可以实施通过溶剂蒸馏去除、浓缩、稀释等而调整聚硅氧烷的溶液的浓度的工序。

[0174] 实施例

[0175] 以下,根据实施例对本发明具体进行说明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0176] 本实施例中,将以下的化学式所示的硅化合物称为HFA-Ph-CS。

[0177]



[0178] 本实施例中得到的硅化合物的鉴定根据以下所示的方法进行。

[0179] (凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography:GPC))

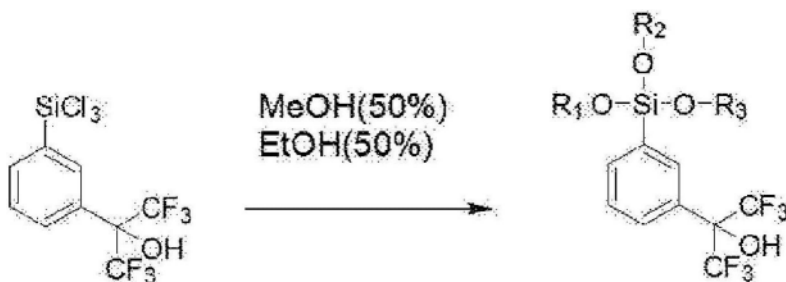
[0180] 使用东曹株式会社制的高效GPC装置、设备名HLC-8320GPC,测定以聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0181] (气相色谱法(Gas Chromatography:GC)测定)

[0182] GC测定使用株式会社岛津制作所制的商品名Shimadzu GC-2010puls、柱使用毛细管柱DB5 (30m×0.25mmφ×0.25μm)而进行测定。

[0183] (实施例1)

[0184]



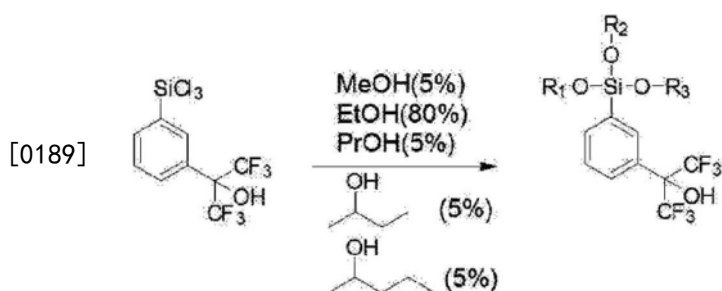
[0185] 边进行 N_2 鼓泡,边使HFA-Ph-CS (30g, 79.6mmol)为内温 50°C ,缓慢地滴加混合醇(12.1g, 309.9mmol, 3.9eq.)、(混合醇的详细内容为EtOH(7.14g, 154.9mmol, 1.9eq.)、MeOH(4.96g, 154.9mmol, 1.9eq.)) (保持内温为 $45\sim 55^\circ\text{C}$)。混合醇滴加结束后,在内温 50°C 下搅拌30分钟,在蒸发仪中将HCl气体与未反应的醇蒸馏去除(浴 40°C 、10hPa、1小时)。此时,产量为30g。之后,实施简单蒸馏,得到混合物26.5g。对得到的混合物进行基于GC-MS的鉴定,结果该混合物是包含表1所示结构的含硅单体I 6.8%、含硅单体II 30.5%、含硅单体III 40.5%、含硅单体IV 17.2%的混合物。将得到的混合物在 23°C (以后,简记作“室温”)和 4°C (以后,简记作“冷藏”)下分别保管1天,结果均为液体。

[0186] [表1]

[0187]

	R_1	R_2	R_3	GC纯度(%)
含硅单体-I	甲基	甲基	甲基	6.8
含硅单体-II	甲基	甲基	乙基	30.5
含硅单体-III	甲基	乙基	乙基	40.5
含硅单体-IV	乙基	乙基	乙基	17.2

[0188] (实施例2)



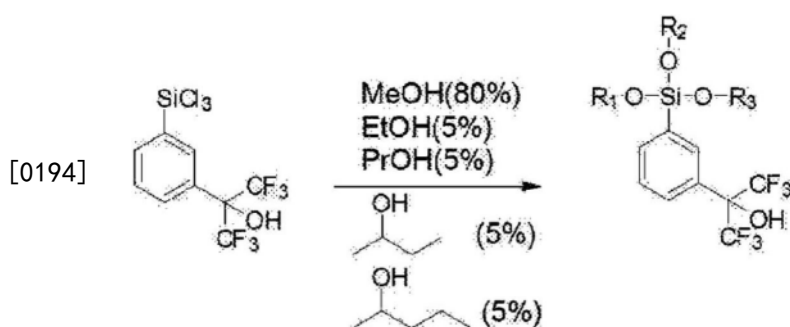
[0190] 边进行 N_2 鼓泡,边使HFA-Ph-CS (30g, 79.6mmol) 为内温 50°C , 缓慢地滴加混合醇 (15.4g, 309.9mmol, 3.9eq.)、(混合醇的详细内容为 EtOH (11.4g, 247.9mmol, 3.1eq.)、 MeOH (0.5g, 15.5mmol, 0.2eq.)、1-丙醇 (0.9g, 15.5mmol, 0.2eq.)、异丁醇 (1.2g, 15.5mmol, 0.2eq.)、异戊醇 (1.4g, 15.5mmol, 0.2eq.)) (保持内温为 $45\sim 55^\circ\text{C}$)。混合醇滴加结束后,在内温 50°C 下搅拌30分钟,在蒸发仪中将 HCl 气体与未反应的醇蒸馏去除(浴 40°C 、10hPa、1小时)。此时,产量为32g。之后,实施简单蒸馏,得到混合物27.5g。对得到的混合物进行基于GC-MS的鉴定,结果该混合物是将表2所示结构的含硅单体V 5.2%、含硅单体VI 43.1%、含硅单体VII 10.8%、含硅单体VIII 12.9%、含硅单体IX 13.8%这些作为主成分的混合物。将得到的混合物在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为液体。

[0191] [表2]

[0192]

	R_1	R_2	R_3	GC纯度 (%)
含硅单体-V	甲基	乙基	乙基	5.2
含硅单体-VI	乙基	乙基	乙基	43.1
含硅单体-VII	乙基	乙基	丙基	10.8
含硅单体-VIII	乙基	乙基	异丁基	12.9
含硅单体-IX	乙基	乙基	异戊基	13.8

[0193] (实施例3)



[0195] 边进行 N_2 鼓泡,边使HFA-Ph-CS (30g, 79.6mmol) 为内温 50°C , 缓慢地滴加混合醇 (12.1g, 309.9mmol, 3.9eq.)、(混合醇的详细内容为 MeOH (7.94g, 247.9mmol, 3.1eq.)、 EtOH (0.71g, 15.5mmol, 0.2eq.)、1-丙醇 (0.9g, 15.5mmol, 0.2eq.)、异丁醇 (1.2g, 15.5mmol, 0.2eq.)、异戊醇 (1.4g, 15.5mmol, 0.2eq.)) (保持内温为 $45\sim 55^\circ\text{C}$)。混合醇滴加结束后,在内温 50°C 下搅拌30分钟,在蒸发仪中将 HCl 气体与未反应的醇蒸馏去除(浴 40°C 、10hPa、1小时)。此时,产量为29g。之后,实施简单蒸馏,得到混合物25.8g。对得到的混合物进行基于GC-MS的鉴定,结果该混合物是将表3所示的结构含硅单体X 39.4%、含硅单体XI 10.9%、含硅单体XII 11.9%、含硅单体XIII 10.0%、含硅单体XIV 10.2%这些作为主成分的混合物。将得到的混合物在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为液体。

[0196] [表3]

[0197]	R ₁	R ₂	R ₃	GC纯度(%)
含硅单体-X	甲基	甲基	甲基	39.4
含硅单体-XI	甲基	甲基	乙基	10.9
含硅单体-XII	甲基	甲基	丙基	11.9
含硅单体-XII	甲基	甲基	异丁基	10.0
含硅单体-XIV	甲基	甲基	异戊基	10.2

[0198] (比较例1) (对应于式(2-2)的结构)

[0199] 以公知的方法得到3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三乙氧基甲硅烷基苯(以后,记作“乙基体”)(GC纯度97%)。将该乙基体在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为固体。

[0200] (比较例2) (对应于式(2-1)的结构)

[0201] 以公知的方法得到3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三甲氧基甲硅烷基苯(以后,记作“甲基体”)(GC纯度98%)。将该甲基体在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为固体。

[0202] (合成例1) (式(1)的 $p=0, q=r=s=1, R^2=R^3=R^4=$ 正丙基的结构)

[0203] 边进行N₂鼓泡,边使HFA-Ph-CS(30g,79.6mmol)为内温50℃,缓慢地滴加1-丙醇(18.6g,309.9mmol,3.9eq.) (保持内温为45~55℃)。醇滴加结束后,在内温50℃下搅拌30分钟,在蒸发仪中将HCl气体与未反应的醇蒸馏去除(浴40℃、10hPa、1小时)。此时,产量为32g。之后,实施简单蒸馏,得到3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三-正丙氧基甲硅烷基苯(以后,记作“丙基体”)29g(GC纯度99.3%)。将该丙基体在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为液体。

[0204] (合成例2) (式(1)的 $p=0, q=r=s=1, R^2=R^3=R^4=$ 异丁基的结构)

[0205] 边进行N₂鼓泡,边使HFA-Ph-CS(30g,79.6mmol)为内温50℃,缓慢地滴加异丁醇(23.0g,309.9mmol,3.9eq.) (保持内温为45~55℃)。滴加醇结束后,在内温50℃下搅拌30分钟,在蒸发仪中将HCl气体与未反应的醇蒸馏去除(浴40℃、10hPa、1小时)。此时,产量为34g。之后,实施简单蒸馏,得到3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三异丁氧基甲硅烷基苯(以后,记作“异丁基体”)31g(GC纯度99.4%)。将该异丁基体在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为液体。

[0206] (合成例3) (式(1)的 $p=0, q=r=s=1, R^2=R^3=R^4=$ 异戊基的结构)

[0207] 边进行N₂鼓泡,边使HFA-Ph-CS(30g,79.6mmol)为内温50℃,缓慢地滴加异戊醇(27.3g,309.9mmol,3.9eq.) (保持内温为45~55℃)。滴加醇结束后,在内温50℃下搅拌30分钟,在蒸发仪中将HCl气体与未反应的醇蒸馏去除(浴40℃、10hPa、1小时)。此时,产量为36g。之后,实施简单蒸馏,得到3-(2-羟基-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基)-1-三异戊基氧基甲硅烷基苯(以后,记作“异戊基体”)34g(GC纯度99.2%)。将该异戊基体在室温和冷藏下分别保管1天,结果均为液体。

[0208] (实施例4)

[0209] 将比较例1的乙基体1g与合成例1的丙基体1g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0210] (实施例5)

[0211] 将比较例1的乙基体0.75g与合成例1的丙基体0.25g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0212] (实施例6)

[0213] 将比较例1的乙基体0.80g与合成例1的丙基体0.20g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0214] (实施例7)

[0215] 将比较例1的乙基体0.85g与合成例1的丙基体0.15g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果在室温下保持为液体,在冷藏下成为固体。

[0216] (实施例8)

[0217] 将比较例1的乙基体1g与合成例2的异丁基体1g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0218] (实施例9)

[0219] 将比较例1的乙基体0.75g与合成例2的异丁基体0.25g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0220] (实施例10)

[0221] 将比较例1的乙基体0.8g与合成例2的异丁基体0.2g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0222] (实施例11)

[0223] 将比较例1的乙基体0.85g与合成例2的异丁基体0.15g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果在室温下保持为液体,在冷藏下成为固体。

[0224] (实施例12)

[0225] 将比较例1的乙基体1g与合成例3的异戊基体1g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0226] (实施例13)

[0227] 将比较例1的乙基体0.75g与合成例3的异戊基体0.25g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0228] (实施例14)

[0229] 将比较例1的乙基体0.8g与合成例3的异戊基体0.2g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0230] (实施例15)

[0231] 将比较例1的乙基体0.85g与合成例3的异戊基体0.15g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果在室温下保持为液体,在冷藏下成为固体。

[0232] (实施例16)

[0233] 将比较例2的甲基体1g与合成例1的丙基体1g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0234] (实施例17)

[0235] 将比较例2的甲基体0.75g与合成例1的丙基体0.25g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0236] (实施例18)

[0237] 将比较例2的甲基体0.80g与合成例1的丙基体0.20g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0238] (实施例19)

[0239] 将比较例2的甲基体0.85g与合成例1的丙基体0.15g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果在室温下保持为液体,在冷藏下成为固体。

[0240] (实施例20)

[0241] 将比较例2的甲基体1g与合成例2的异丁基体1g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0242] (实施例21)

[0243] 将比较例2的甲基体0.75g与合成例2的异丁基体0.25g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0244] (实施例22)

[0245] 将比较例2的甲基体0.8g与合成例2的异丁基体0.2g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0246] (实施例23)

[0247] 将比较例2的甲基体0.85g与合成例2的异丁基体0.15g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果在室温下保持为液体,在冷藏下成为固体。

[0248] (实施例24)

[0249] 将比较例2的甲基体1g与合成例3的异戊基体1g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0250] (实施例25)

[0251] 将比较例2的甲基体0.75g与合成例3的异戊基体0.25g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0252] (实施例26)

[0253] 将比较例2的甲基体0.8g与合成例3的异戊基体0.2g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0254] (实施例27)

[0255] 将比较例2的甲基体0.85g与合成例3的异戊基体0.15g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果在室温下保持为液体,在冷藏下成为固体。

[0256] (实施例28)

[0257] 将比较例1的乙基体0.25g与比较例2的甲基体0.25g与合成例1的丙基体0.5g混合,在室温和冷藏下分别保管1周,结果均为液体。

[0258] (比较例3)

[0259] 即使将比较例1的乙基体0.85g与比较例2的甲基体0.15g在室温下混合,也保持为固体。

[0260] (比较例4)

[0261] 即使将比较例1的乙基体0.5g与比较例2的甲基体0.5g在室温下混合,也保持为固体。

[0262] (比较例5)

[0263] 即使将比较例1的乙基体0.15g与比较例2的甲基体0.85g在室温下混合,也保持为固体。

[0264] [表4]

	$R_1=R_2=R_3$					保管后的性状	
	甲基	乙基	丙基	异丁基	异戊基	室温	冷藏
实施例 4	—	50%	50%	—	—	液体	液体
实施例 5	—	75%	25%	—	—	液体	液体
实施例 6	—	80%	20%	—	—	液体	液体
实施例 7	—	85%	15%	—	—	液体	固体
实施例 8	—	50%	—	50%	—	液体	液体
实施例 9	—	75%	—	25%	—	液体	液体
实施例 10	—	80%	—	20%	—	液体	液体
实施例 11	—	85%	—	15%	—	液体	固体
实施例 12	—	50%	—	—	50%	液体	液体
实施例 13	—	75%	—	—	25%	液体	液体
实施例 14	—	80%	—	—	20%	液体	液体
实施例 15	—	85%	—	—	15%	液体	固体
实施例 16	50%	—	50%	—	—	液体	液体
实施例 17	75%	—	25%	—	—	液体	液体
实施例 18	80%	—	20%	—	—	液体	液体
实施例 19	85%	—	15%	—	—	液体	固体
实施例 20	50%	—	—	50%	—	液体	液体
实施例 21	75%	—	—	25%	—	液体	液体
实施例 22	80%	—	—	20%	—	液体	液体
实施例 23	85%	—	—	15%	—	液体	固体
实施例 24	50%	—	—	—	50%	液体	液体
实施例 25	75%	—	—	—	25%	液体	液体
实施例 26	80%	—	—	—	20%	液体	液体
实施例 27	85%	—	—	—	15%	液体	固体
实施例 28	25%	25%	50%	—	—	液体	液体
比较例 1	—	100%	—	—	—	保持为固体	
比较例 2	100%	—	—	—	—	保持为固体	
比较例 3	15%	85%	—	—	—	保持为固体	
比较例 4	50%	50%	—	—	—	保持为固体	
比较例 5	85%	15%	—	—	—	保持为固体	

[0265]

[0266] 由以上的结果判定:对于上述式(2-1)、式(2-2)的单独、和它们的混合物,在室温下为固体,而通过形成上述式(2-1)、式(2-2)、和它们的混合物与上述式(1)所示的含硅单体的混合物,从而成为液体,在室温下变得容易操作。

[0267] 接着,对使用实施例1~3中得到的包含含硅单体的混合物生成聚硅氧烷的结果进行说明。

[0268] (实施例1-P)

[0269] 在室温(23℃)下,将实施例1中得到的含硅单体混合物(5.0g,10.2mmol)、纯水

(0.68g, 37.5mmol)、乙酸(0.02g, 0.36mmol)混合。上述含硅单体混合物在室温(23℃)下为液体,因此,可以极其容易进行添加和混合。然后,在100℃、全回流1小时下进行搅拌。将得到的反应液恢复至室温,以GPC测定重均分子量(Mw),结果为1740。

[0270] (实施例2-P)

[0271] 在室温(23℃)下,将实施例2中得到的含硅单体混合物(5.0g, 10.2mmol)、纯水(0.68g, 37.5mmol)、乙酸(0.02g, 0.36mmol)混合。上述含硅单体混合物在室温(23℃)下为液体,因此,可以极其容易进行添加和混合。然后,在100℃、全回流1小时下进行搅拌。将得到的反应液恢复至室温,以GPC测定重均分子量(Mw),结果为1690。

[0272] (实施例3-P)

[0273] 在室温(23℃)下,将实施例3中得到的含硅单体混合物(5.0g, 10.2mmol)、纯水(0.68g, 37.5mmol)、乙酸(0.02g, 0.36mmol)混合。上述含硅单体混合物在室温(23℃)下为液体,因此,可以极其容易进行添加和混合。然后,在100℃、全回流1小时下进行搅拌。将得到的反应液恢复至室温,以GPC测定重均分子量(Mw),结果为2060。

[0274] (实施例4-P)

[0275] 在室温(23℃)下,使实施例1中得到的含硅单体混合物(5.0g, 10.2mmol)溶解于2-丁醇(2.5g)后,与纯水(0.68g, 37.5mmol)、乙酸(0.02g, 0.36mmol)混合。上述含硅单体混合物在室温(23℃)下为液体,因此,可以极其容易进行添加、混合和溶解。然后,在100℃、全回流24小时下进行搅拌。将得到的反应液恢复至室温,以GPC测定重均分子量(Mw),结果为1080。

[0276] 由以上的结果可知,通过使用含硅单体混合物,从而可以容易制造聚硅氧烷。需要说明的是,得到的反应液中的聚硅氧烷的重均分子量(Mw)依次为实施例3-P>实施例1-P>实施例2-P>实施例4-P。在水解和缩聚反应速度的观点上,判定实施例3-P最优异,然后,为实施例1-P、以及实施例2-P之类的倾向。该倾向的详细机制不清楚,但认为,含硅单体混合物中的、烷醇部分的碳数短、立体位阻少的结构的比例越多,水解和缩聚反应速度越大。另外,还判定:如实施例4-P,使用反应溶剂可以控制水解和缩聚反应速度。

[0277] 接着,对使用实施例2中得到的包含含硅单体的混合物和三乙氧基苯基硅烷生成聚硅氧烷的结果进行说明。

[0278] (实施例2-coP)

[0279] 在室温(23℃)下,将实施例2中得到的含硅单体混合物(5.0g, 10.2mmol)、三乙氧基苯基硅烷(22.9g, 95.2mmol)、KBM-303(Shin-Etsu Silicone株式会社制、2.9g, 11.9mmol)、纯水(6.8g, 374.8mmol)、乙酸(0.21g, 3.57mmol)混合。上述含硅单体混合物在室温(23℃)下为液体,因此,可以极其容易进行添加和混合。然后,在40℃全回流1小时下、在70℃全回流1小时下、在85℃全回流3小时下进行搅拌。将在蒸发仪中副产的醇蒸馏去除,加入环己酮40g,用水20g实施水洗2次。将蒸发仪中得到的有机层的环己酮蒸馏去除,得到固体成分浓度50%的溶液42g。以GPC测定重均分子量(Mw),结果为1750。

[0280] 产业上的可利用性

[0281] 本发明的含硅单体、其混合物除作为聚合物树脂的合成原料之外,还作为聚合物的改质剂、无机化合物的表面处理剂、各种偶联剂、有机合成的中间原料是有用的。而且本发明的聚硅氧烷和由其得到的膜可溶于碱显影液,且具备图案化性能、且耐热性和透明性

优异,因此,可以用于半导体用保护膜、平坦化材料和微透镜材料、触摸面板用绝缘性保护膜、液晶显示器TFT平坦化材料、光波导的芯、包层的形成材料、电子束用抗蚀剂、多层抗蚀剂中间膜、下层膜、防反射膜等。这些用途中,用于显示器、图像传感器等光学系构件的情况下,出于调整折射率的目的,可以以任意比例混合聚四氟乙烯、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氟化镁等微粒而使用。