



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118786131 A

(43) 申请公布日 2024.10.15

(21) 申请号 202380024506.3

(22) 申请日 2023.02.17

(30) 优先权数据

2022-031383 2022.03.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005770 2023.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/167020 JA 2023.09.07

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 作田晃司 安藤裕司 廻谷典行

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

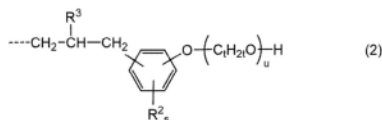
权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

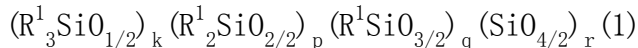
含有羟基的有机硅化合物

(57) 摘要

提供由下述通式(1)表示的含有羟基的有机硅化合物。 $(R^1_3SiO_{1/2})_k (R^1_2SiO_{2/2})_p (R^1SiO_{3/2})_q (SiO_{4/2})_r$ (1) [式(1)中, R^1 为选自一价烷基和由下述式(2)表示的基团中的基团,其中,全部 R^1 基团中的至少一个为由下述式(2)表示的基团。为 $k > 0$ 的数、 $p \geq 0$ 的数、 $q \geq 0$ 的数、 $r \geq 0$ 的数,其中,为 $k+p+q \geq 2$ 的数。] (式(2)中, R^2 为氢原子或选自一价烷基和烷氧基中的基团, R^3 为氢原子或甲基。 s 为0~4的整数, t 为2~4的整数, u 为1~3的数。虚线表示键合端。)

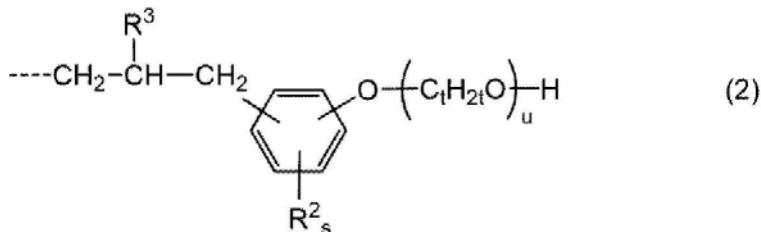


1. 由下述通式 (1) 表示的含有羟基的有机硅化合物,



式 (1) 中, R^1 相互独立地为选自碳原子数 1 ~ 10 的一价烃基和由下述式 (2) 表示的基团中的基团, 其中, 全部 R^1 基团中的至少一个为由下述式 (2) 表示的基团, k 、 p 、 q 和 r 各自为 $k > 0$ 的数、 $p \geq 0$ 的数、 $q \geq 0$ 的数、 $r \geq 0$ 的数, 并且为 $k+p+q \geq 2$ 的数, 另外, 括弧内所示的各硅氧烷单元的键合顺序是任意的,

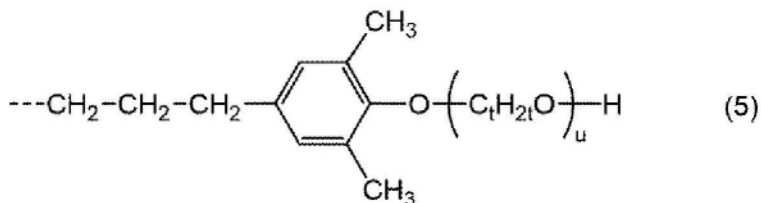
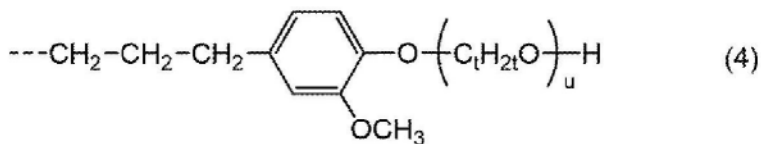
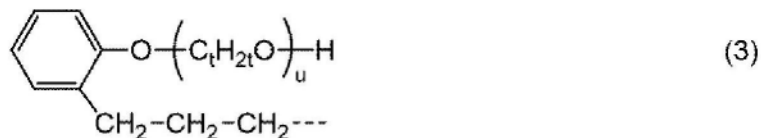
[化1]



式 (2) 中, R^2 相互独立地为氢原子或选自碳原子数 1 ~ 5 的一价烃基和碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基中的基团, R^3 为氢原子或甲基, s 为 0 ~ 4 的整数, t 为 2 ~ 4 的整数, u 为 1 ~ 3 的数, 虚线表示键合端。

2. 根据权利要求 1 所述的含有羟基的有机硅化合物, 其中, 由所述式 (2) 表示的基团为由下述式 (3) ~ (5) 表示的任一个基团,

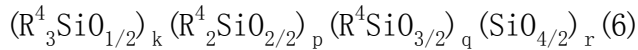
[化2]



式中, t 和 u 与上述相同, 虚线表示键合端。

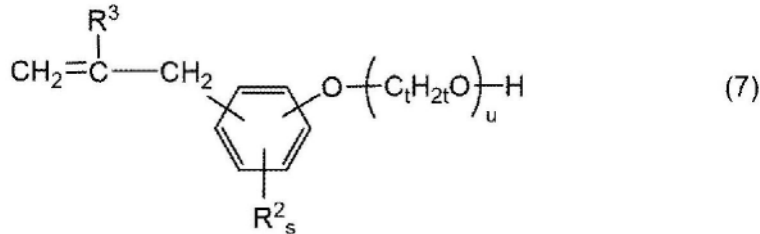
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含有羟基的有机硅化合物, 其中, 在所述式 (1) 中, k 为 2 ~ 5 的数, p 为 2 ~ 100 的数, q 为 0 ~ 3 的数, r 为 0, 并且全部 R^1 基团中的 2 ~ 5 个为由式 (2) 表示的基团。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的含有羟基的有机硅化合物, 其为由下述通式 (6) 表示的有机氢聚硅氧烷和由下述通式 (7) 表示的含有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的加成反应产物,



式(6)中, R^4 相互独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价烃基,其中,全部 R^4 基团中的至少一个为氢原子, k 、 p 、 q 和 r 与上述相同,另外,括弧内所示的各硅氧烷单元的键合顺序是任意的,

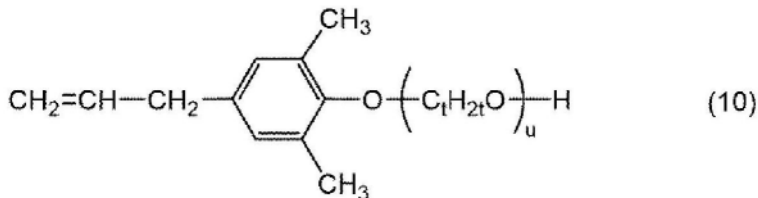
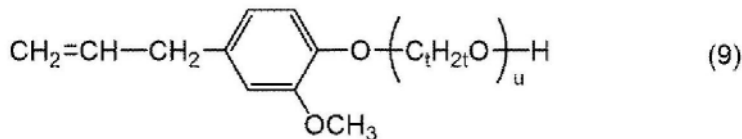
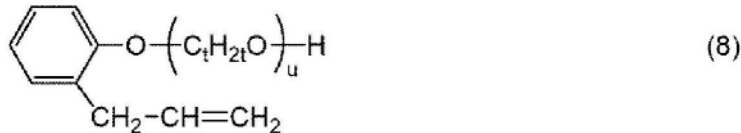
[化3]



式(7)中, R^2 、 R^3 、 s 、 t 和 u 与上述相同。

5. 根据权利要求4所述的含有羟基的有机硅化合物,其中,由所述式(7)表示的含有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物为由下述式(8)~(10)表示的任一个化合物,

[化4]



式中, t 和 u 与上述相同。

6. 根据权利要求4或5所述的含有羟基的有机硅化合物,其中,在所述式(6)中, k 为2~5的数, p 为2~100的数, q 为0~3的数, r 为0,全部 R^4 基团中的2~5个为氢原子。

含有羟基的有机硅化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有羟基的有机硅化合物,更详细地说,涉及在1分子中具有有机聚硅氧烷基和羟基的新型的有机硅化合物。

背景技术

[0002] 含有羟基的聚硅氧烷在涂料添加剂、树脂改性剂等各种用途中使用。

[0003] 作为树脂改性剂,例如,应用于采用含有羟烷基的聚硅氧烷与异氰酸酯化合物的反应的聚氨酯树脂的合成(专利文献1、2)、采用含有羟烷基的聚硅氧烷与羧基化合物的反应的聚酯树脂的合成(专利文献3)、采用含有酚性羟基的聚硅氧烷与碳酸酯化合物的反应的聚碳酸酯树脂的合成(专利文献4)等。

[0004] 通过在树脂的合成时使用含有羟基的聚硅氧烷,从而能够改善作为硅氧烷的特征的耐热性、耐寒性、耐水性、耐化学品性、抗冲击性、电特性、气体透过性等,但在聚氨酯树脂的合成中,由于酚性羟基与异氰酸酯基的反应性低,因此没有使用含有酚性羟基的聚硅氧烷。

[0005] 通用的含有羟烷基的聚硅氧烷能够通过烯丙基乙二醇与氢聚硅氧烷的氢化硅烷化反应得到(专利文献5)。

[0006] 但是,烯丙基乙二醇与氢聚硅氧烷的相容性低,因此要在无溶剂下反应时,相对于氢甲硅烷基,必须使用大量过剩的烯丙基乙二醇。

[0007] 为了将其消除,在氢化硅烷化反应时,如果使用乙醇、2-丙醇这样的醇溶剂,则反应性提高。

[0008] 但是,也容易生成溶剂中的羟基与氢聚硅氧烷的氢甲硅烷基发生脱氢反应而成的副产物。

[0009] 另外,由烯丙基乙二醇和氢聚硅氧烷得到的含有羟烷基的聚硅氧烷也具有耐热性低的问题。

[0010] 从以上内容出发,需要合成容易、副产物少、并且耐热性高的含有羟基的聚硅氧烷化合物。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特表2001-500912号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2003-165822号公报

[0015] 专利文献3:国际公开第2012/137837号

[0016] 专利文献4:日本特开2012-246430号公报

[0017] 专利文献5:日本特开2014-224060号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

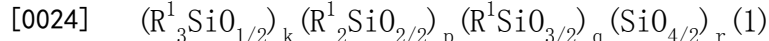
[0019] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供合成容易、副产物少、并且耐热性优异的新型的含有羟基的有机硅化合物。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明人为了解决上述课题而深入研究,结果发现由下述通式(1)表示的特定结构的含有羟基的有机硅化合物的合成容易,副产物少,并且耐热性优异,完成了本发明。

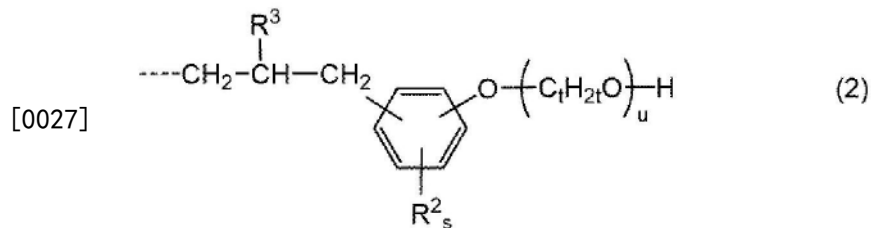
[0022] 即,本发明提供以下内容:

[0023] 1.由下述通式(1)表示的含有羟基的有机硅化合物,



[0025] 式(1)中, R^1 相互独立地为选自碳原子数1~10的一价烷基和由下述式(2)表示的基团中的基团,其中,全部 R^1 基团中的至少一个为由下述式(2)表示的基团, k 、 p 、 q 和 r 各自为 $k > 0$ 的数、 $p \geq 0$ 的数、 $q \geq 0$ 的数、 $r \geq 0$ 的数,其中, $k+p+q \geq 2$ 的数,另外,括弧内所示的各硅氧烷单元的键合顺序是任意的,

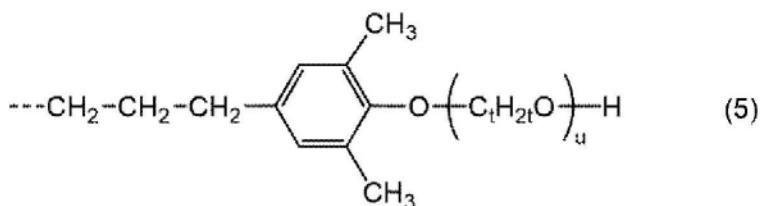
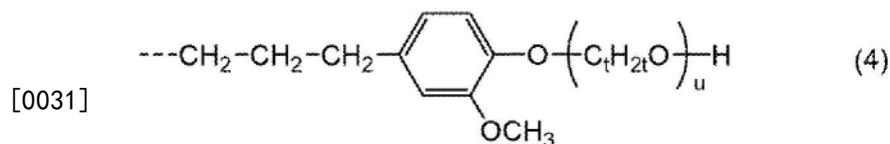
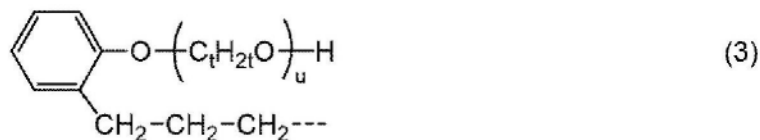
[0026] [化1]



[0028] 式(2)中, R^2 相互独立地为氢原子或选自碳原子数1~5的一价烷基和碳原子数1~5的烷氧基中的基团, R^3 为氢原子或甲基, s 为0~4的整数, t 为2~4的整数, u 为1~3的数,虚线表示键合端。

[0029] 2.根据1所述的含有羟基的有机硅化合物,其中,由所述式(2)表示的基团为由下述式(3)~(5)表示的任一个基团,

[0030] [化2]

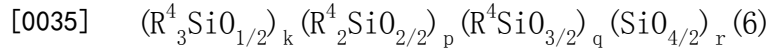


[0032] 式中, t 和 u 与上述相同,虚线表示键合端;

[0033] 3.根据1或2所述的含有羟基的有机硅化合物,其中,在所述式(1)中, k 为2~5的

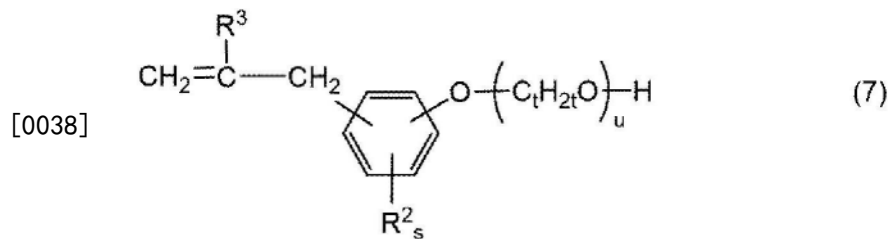
数, p 为 2 ~ 100 的数, q 为 0 ~ 3 的数, r 为 0, 并且全部 R^1 基团中的 2 ~ 5 个为由式 (2) 表示的基团;

[0034] 4. 根据 1 ~ 3 中任一项所述的含有羟基的有机硅化合物, 其为由下述通式 (6) 表示的有机氢聚硅氧烷和由下述通式 (7) 表示的含有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的加成反应产物,



[0036] 式 (6) 中, R^4 相互独立地为氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的一价烷基, 其中, 全部 R^4 基团中的至少一个为氢原子, k 、 p 、 q 和 r 与上述相同, 另外, 括弧内所示的各硅氧烷单元的键合顺序是任意的,

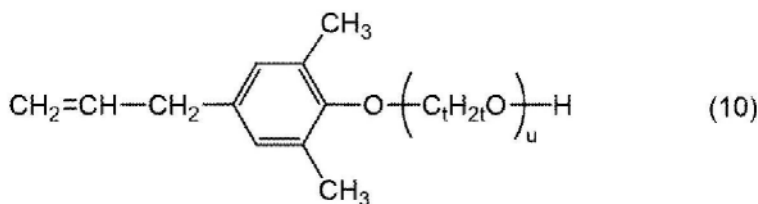
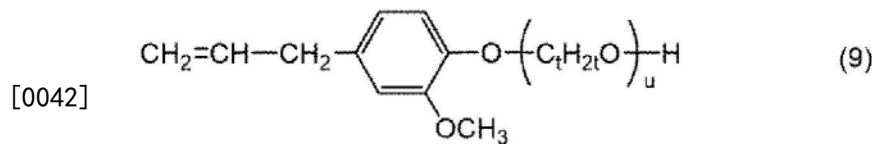
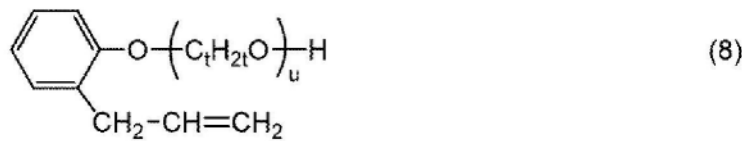
[0037] [化3]



[0039] 式 (7) 中, R^2 、 R^3 、 s 、 t 和 u 与上述相同;

[0040] 5. 根据 4 所述的含有羟基的有机硅化合物, 其中, 由所述式 (7) 表示的含有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物为由下述式 (8) ~ (10) 表示的任一个化合物,

[0041] [化4]



[0043] 式中, t 和 u 与上述相同;

[0044] 6. 根据 4 或 5 所述的含有羟基的有机硅化合物, 其中, 在所述式 (6) 中, k 为 2 ~ 5 的数, p 为 2 ~ 100 的数, q 为 0 ~ 3 的数, r 为 0, 全部 R^4 基团中的 2 ~ 5 个为氢原子。

[0045] 发明的效果

[0046] 本发明的有机硅化合物具有反应性高的羟基, 并且耐热性高。并且, 就本发明的有机硅化合物而言, 能够抑制副产物的生成而高效地得到, 因此可用作各种树脂的合成原料、改性剂。

具体实施方式

[0047] 以下对于本发明详细描述。

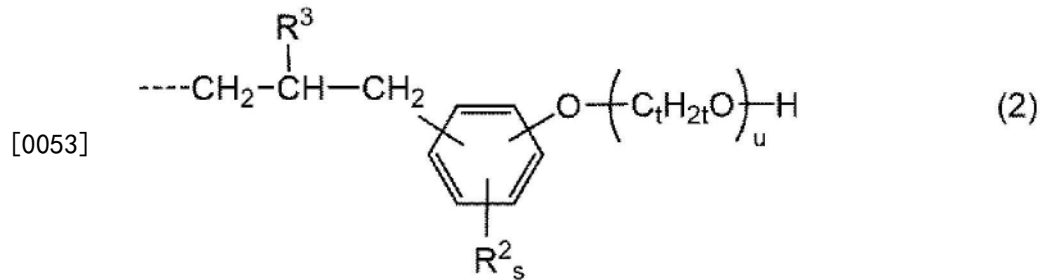
[0048] [含有羟基的有机硅化合物]

[0049] 本发明的含有羟基的有机硅化合物由下述通式(1)表示。

[0050] $(R^1_3SiO_{1/2})_k (R^1_2SiO_{2/2})_p (R^1SiO_{3/2})_q (SiO_{4/2})_r$ (1)

[0051] 式(1)中, R^1 相互独立地为选自碳原子数1~10的一价烃基和由下述式(2)表示的基团中的基团。其中,全部 R^1 基团中的至少一个为由下述式(2)表示的有机基团,优选全部 R^1 基团中的2~5个为由下述式(2)表示的有机基团。

[0052] [化5]



[0054] (式(2)中,虚线表示键合端。)

[0055] 作为 R^1 的碳原子数1~10的一价烃基,可为直链状、支链状、环状的任一种,可列举出碳原子数1~10、优选碳原子数1~6、更优选碳原子数1~3的烷基;碳原子数5~10、优选碳原子数5~8的环烷基;碳原子数6~10、优选碳原子数6~8的芳基、碳原子数7~10的芳烷基等。

[0056] 作为 R^1 的一价烃基的具体实例,能够列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等烷基;环戊基、环己基等环烷基;苯基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基等。

[0057] 这些中, R^1 优选为甲基、乙基、苯基。

[0058] 式(2)中, R^2 相互独立地为氢原子或选自碳原子数1~5的一价烃基和碳原子数1~5的烷氧基中的基团。

[0059] 作为 R^2 的碳原子数1~5的一价烃基,可为直链状、支链状的任一种,作为其具体实例,可列举出 R^1 中例示的基团中与碳原子数1~5的直链状或支链状的基团同样的基团,其中,优选为甲基、异丙基、叔丁基。

[0060] 作为 R^2 的碳原子数1~5的烷氧基,优选碳原子数1~3的烷氧基,作为其具体实例,能够列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正戊氧基等。其中,优选为甲氧基、乙氧基。

[0061] R^3 为氢原子或甲基。

[0062] 式(2)中,s为0~4的整数,优选为0~2的整数。

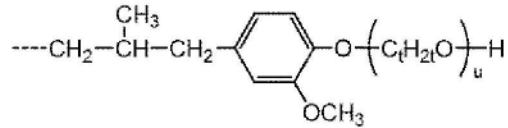
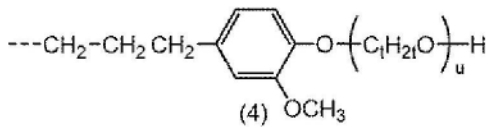
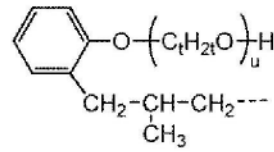
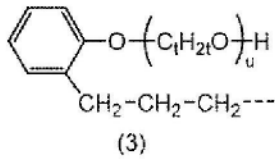
[0063] t为2~4的整数,优选为2或3。

[0064] u为1~3的数,但带有u的括弧内的重复单元可以是化学上单一的重复单元,也可以是不同的重复单元的组合、且其平均值为1~3的数。u为0时,羟基为酚性,例如对于异氰酸酯基的反应性降低,因此u为1以上。在为不同的重复单元的组合的情况下,也不包含u为0的情形。另外,如果u超过3,则耐热性降低,因此也不包含u为4以上的情形,u为1~3的数。带

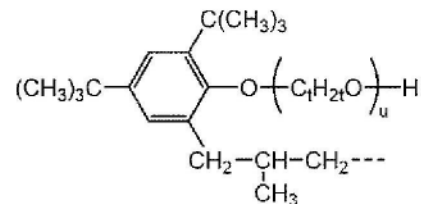
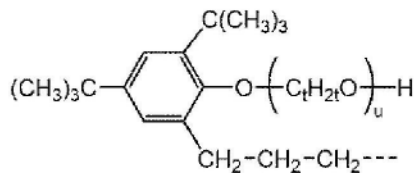
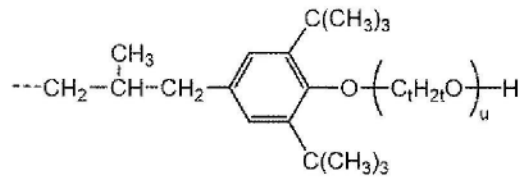
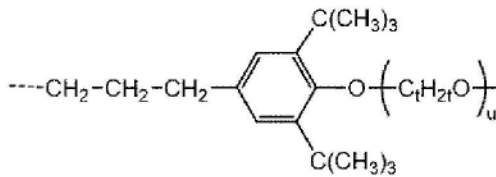
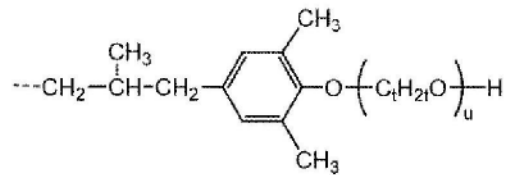
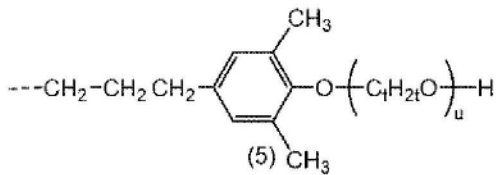
有u的括弧内的重复单元特别优选为化学上单一的重复单元。

[0065] 作为由式(2)表示的基团,例如可列举出由下述式表示的基团,但并不限于这些。

[0066] [化6]

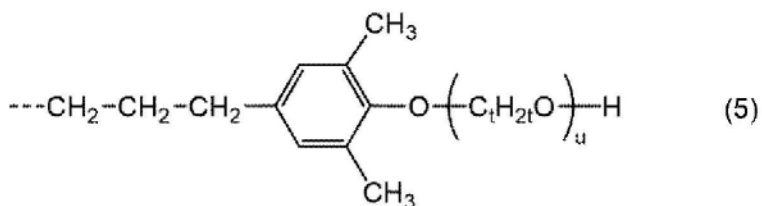
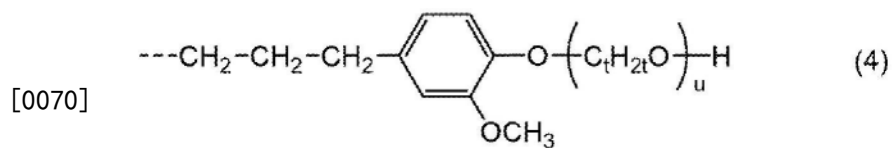
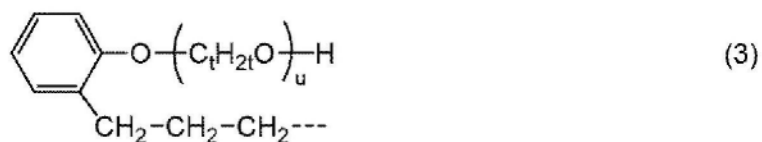


[0067]



[0068] (式中,t和u与上述相同。虚线表示键合端。)这些中,优选由下述式(3)~(5)表示的基团。

[0069] [化7]



[0071] (式中,t和u与上述相同。虚线表示键合端。)

[0072] 作为由上述式(3)~(5)表示的基团的具体实例,可列举出由下述式表示的基团,但并不限于这些。这些中,优选由式(3a)、(4a)~(4e)、(5a)表示的基团。

[0073] [化8]



[0075] (式中,虚线表示键合端。)

[0076] 式(1)中, k 、 p 、 q 和 r 为 $k > 0$ 的数、 $p \geq 0$ 的数、 $q \geq 0$ 的数、 $r \geq 0$ 的数。其中, $k+p+q \geq 2$ 的数。

[0077] k 优选为2~5的数,更优选为2~4的数。

[0078] p 优选为2~100的数,更优选为5~80的数。

[0079] q 优选为0~3的数,更优选为0~2的数,进一步优选为1或2。

[0080] r 优选为0~3的数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0081] $k+p+q$ 优选为 $k+p+q \geq 5$ 的数,更优选为 $k+p+q \geq 8$ 的数。

[0082] 应予说明,对上述括弧内所示的各硅氧烷单元的键合顺序并无特别限制,可无规地键合,也可形成嵌段结构。

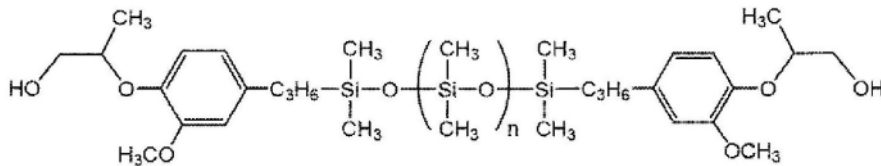
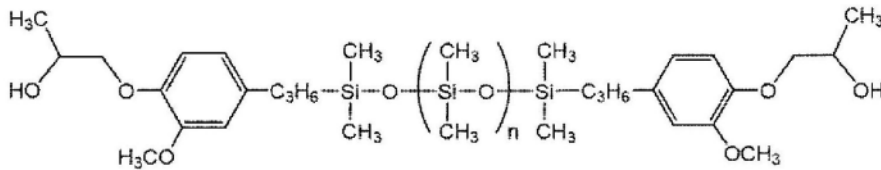
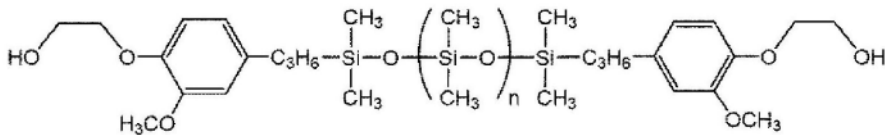
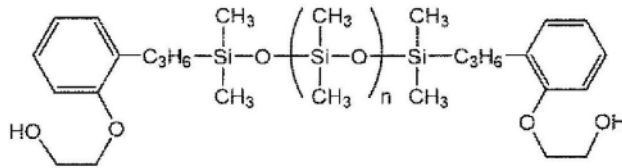
[0083] 作为本发明的含有羟基的有机硅化合物,优选在上述式(1)中 k 为2~5的数、 p 为2

~100的数、q为0~3的数、r为0、并且全部R¹基团中的2~5个为由上述式(2)表示的基团的有机硅化合物,更优选k为2~4的数、p为5~80的数、q为0~2的数、r为0、并且全部R¹基团中的2或3个为由上述式(2)表示的基团的有机硅化合物。

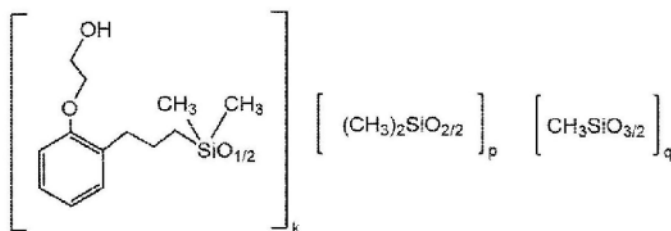
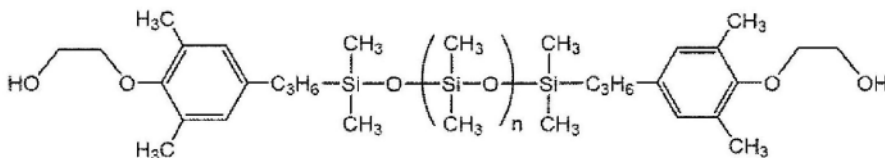
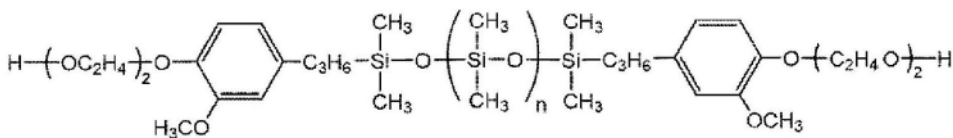
[0084] 另外,由上述式(2)表示的基团可存在于分子链末端(单末端或两末端)、分子链中途的任一者,也可存在于这两者,但优选至少存在于分子链末端(单末端或两末端),更优选存在于分子链两末端。

[0085] 作为本发明的含有羟基的有机硅化合物,特别优选由下述式表示的有机硅化合物。

[0086] [化9]



[0087]



[0088] (式中, n 为 $n \geq 0$ 的数, k 、 p 和 q 与上述相同。)

[0089] 本发明的含有羟基的有机硅化合物的重均分子量优选为 400 ~ 15000, 更优选为 600 ~ 10000, 进一步优选为 600 ~ 8000, 特别优选为 600 ~ 5000。应予说明, 该重均分子量为基于下述条件测定的采用凝胶渗透色谱 (GPC) 得到的聚苯乙烯换算值。

[0090] [测定条件]

[0091] 洗脱溶剂: 四氢呋喃 (THF)

[0092] 流量: 0.6 mL/min

[0093] 检测器: 差示折射率检测器 (RI)

[0094] 柱: TSK Guardcolumn SuperH-H

[0095] TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. \times 15 cm \times 1)

[0096] TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. \times 15 cm \times 1)

[0097] (均为东曹 (株) 制造)

[0098] 柱温度: 40°C

[0099] 试样注入量: 50 μ L (浓度 0.3 质量% 的 THF 溶液)

[0100] 本发明的含有羟基的有机硅化合物的运动粘度优选为 40 ~ 10000 mm²/s, 更优选为 50 ~ 5000 mm²/s。应予说明, 就运动粘度的测定方法而言, 为采用 JIS Z 8803:2011 记载的 Cannon-Fenske 粘度计得到的 25°C 下的测定值。

[0101] [制造方法]

[0102] 本发明的含有羟基的有机硅化合物例如能够通过使由下述通式 (6) 表示的有机氢聚硅氧烷与由下述通式 (7) 表示的具有羟基和脂肪族不饱和基团 (烯丙基或甲基烯丙基) 的化合物进行氢化硅烷化而得到。

[0103] (a) 有机氢聚硅氧烷

[0104] 作为有机氢聚硅氧烷, 使用由下述式 (6) 表示的有机氢聚硅氧烷。

[0105] $(R^4_3SiO_{1/2})_k (R^4_2SiO_{2/2})_p (R^4SiO_{3/2})_q (SiO_{4/2})_r$ (6)

[0106] 式 (6) 中, R^4 相互独立地为氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的一价烷基。其中, 全部 R^4 基团中的至少一个为氢原子, 优选全部 R^4 基团中的 2 ~ 5 个为氢原子。

[0107] 作为 R^4 的一价烷基, 可列举出与 R^1 中例示的基团同样的基团, 其中, 优选为甲基、乙基、苯基。

[0108] k 、 p 、 q 和 r 与上述相同。

[0109] 应予说明, 对上述括弧内所示的各硅氧烷单元的键合顺序并无特别限制, 可无规地键合, 也可形成嵌段结构。

[0110] 作为有机氢聚硅氧烷, 优选上述式 (6) 中 k 为 2 ~ 5 的数、 p 为 2 ~ 100 的数、 q 为 0 ~ 3 的数、 r 为 0、并且全部 R^4 基团中的 2 ~ 5 个为氢原子的有机氢聚硅氧烷, 更优选 k 为 2 ~ 4 的数、 p 为 5 ~ 80 的数、 q 为 0 ~ 2 的数、 r 为 0、并且全部 R^4 基团中的 2 或 3 个为氢原子的有机氢聚硅氧烷。

[0111] 另外, 氢原子可存在于分子链末端 (单末端或两末端)、分子链中途的任一者, 也可存在于这两者, 但优选至少存在于分子链末端 (单末端或两末端), 更优选存在于分子链两末端。

[0112] 作为由上述式 (6) 表示的有机氢聚硅氧烷的具体实例, 例如可列举出 1, 1, 3, 3-四

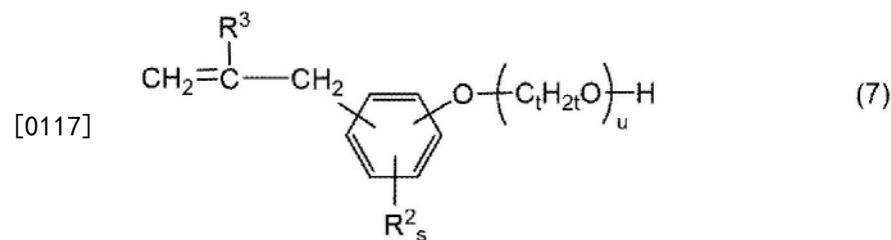
甲基二硅氧烷、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、包含 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元和 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 单元的共聚物、包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元和 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 单元的共聚物、包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元和 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 单元的共聚物、包含 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元和 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 单元的共聚物、包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 单元的共聚物等。这些可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0113] 这些中,优选1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元和 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 单元的共聚物。

[0114] (b) 具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物

[0115] 另一方面,作为具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物,使用由下述式(7)表示的化合物。

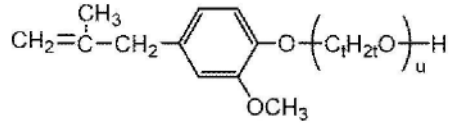
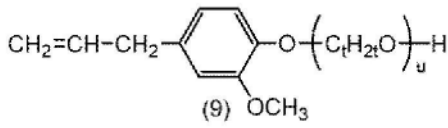
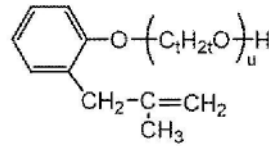
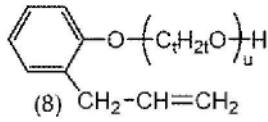
[0116] [化10]



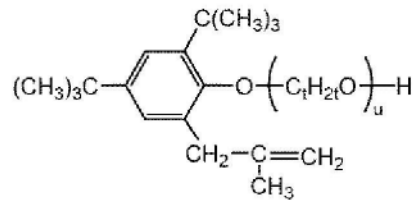
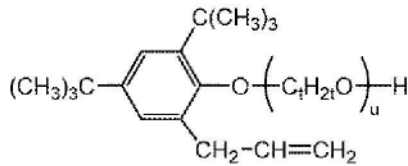
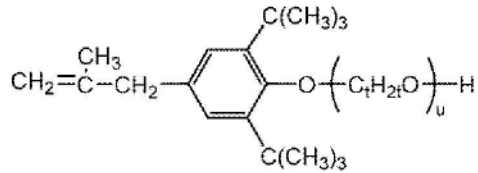
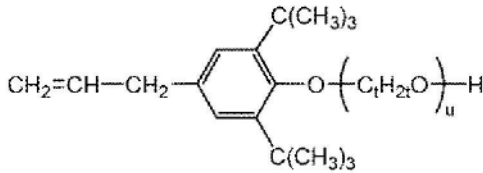
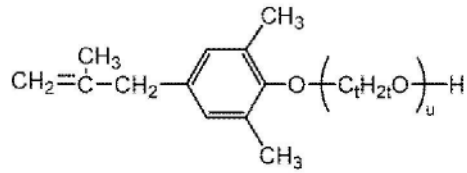
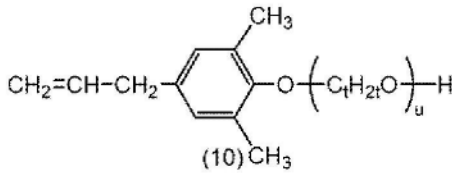
[0118] (式(7)中, R^2 、 R^3 、s、t和u与上述相同。)

[0119] 作为由式(7)表示的基团,例如可列举出由下述式表示的基团,但并不限定于这些。这些可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0120] [化11]



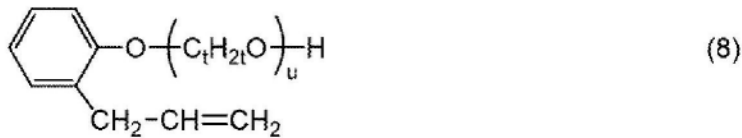
[0121]



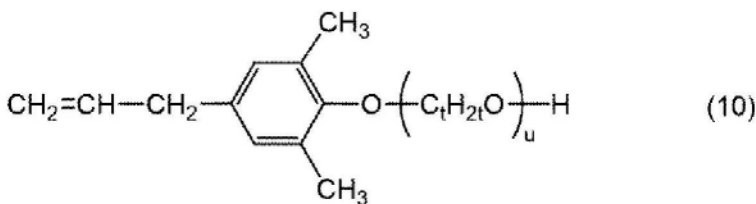
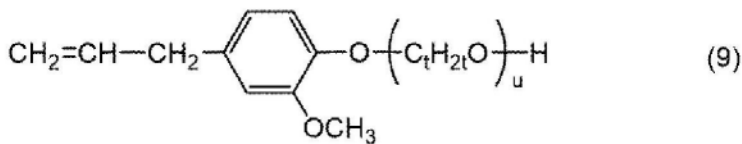
[0122] (式中, t和u与上述相同。)

[0123] 这些中, 优选由下述式(8)~(10)表示的基团。

[0124] [化12]



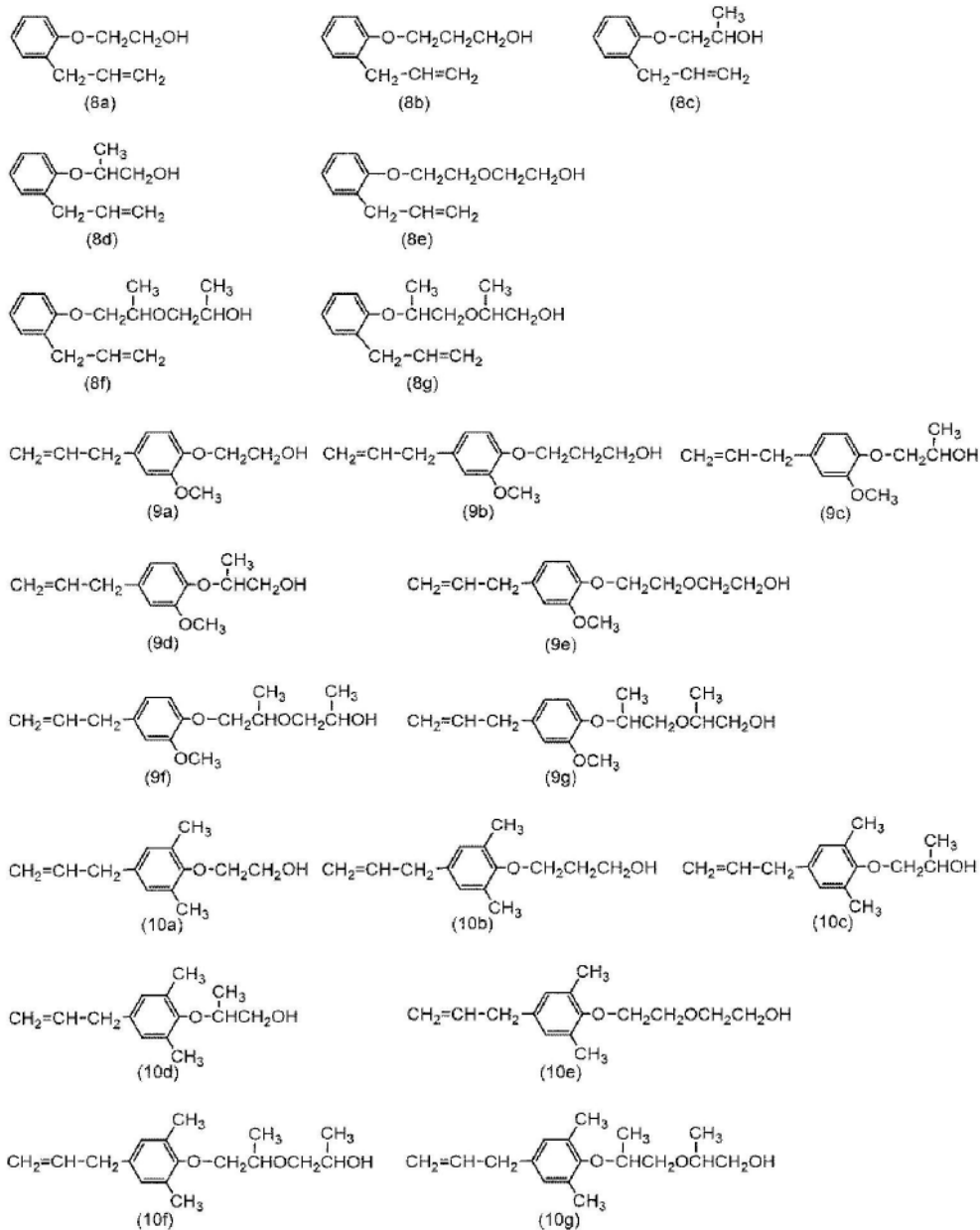
[0125]



[0126] (式中, t和u与上述相同。)

[0127] 作为由上述式(8)~(10)表示的基团的具体实例,可列举出由下述式表示的基团,但并不限于这些。这些中,优选由式(8a)、(9a)~(9e)、(10a)表示的基团。

[0128] [化13]



[0129]

[0130] 由式(7)表示的、具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物例如能够采用以下的方法得到。

[0131] 在以邻烯丙基苯酚、丁子香酚(2-甲氧基-4-烯丙基苯酚)等作为市售品容易获得的、在分子内具有烯丙基的酚化合物为初始原料的情况下,能够通过采用公知的方法,使酚性羟基与规定量的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃等的任一个或它们的混合物进行加成反应而得到。

[0132] 另外,例如,在以苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚等酚化合物作为初始原料的情况下,首先,采用公知的方法,在碱性条件下使这些酚化合物与烯丙基溴、烯丙基氯、甲基烯丙基氯等烯丙基卤化合物反应,得到烯丙基(或甲基烯丙基)苯

基醚。

[0133] 其次,通过进行烯丙基的热重排反应,得到烯丙基化(或甲基烯丙基化)苯酚,与上述同样地,使其与规定量的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃等的任一个或它们的混合物进行加成反应,从而能够得到。

[0134] 烯丙基的热重排反应由于在邻位或对位发生,因此为了得到高纯度产品,更优选使用如2,6-二甲基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚这样、仅邻位和对位中的一处为空位的化合物。

[0135] 在有机氢聚硅氧烷与具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的反应中,就供于反应的具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的量而言,相对于有机氢聚硅氧烷具有的氢甲硅烷基的摩尔数,优选具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物具有的脂肪族不饱和基团(烯丙基或甲基烯丙基)的摩尔数成为过剩的量比。

[0136] 例如,相对于氢甲硅烷基1摩尔,可为脂肪族不饱和基团的摩尔数优选成为1~5摩尔、更优选成为1~2摩尔、进一步优选成为1~1.5摩尔的量比。如果不到1摩尔,则脂肪族不饱和基团的量不足,有时容易发生脱氢。另一方面,如果超过5摩尔,则具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的未反应物大量地在反应体系中残留,因此有时变得不经济。

[0137] 上述式(6)的有机氢聚硅氧烷与上述式(7)的具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的氢化硅烷化反应优选在催化剂的存在下进行,但作为催化剂,并无特别限制,能够使用以往公知的加成反应催化剂。

[0138] 作为催化剂的具体实例,例如可列举出铂(包含铂黑)、钯、铑、钌等铂族金属的单质、具有这些铂族金属、金、镍、钴等的金属催化剂等。这些中,特别优选具有铂、钯或铑的铂族金属催化剂。

[0139] 作为具有铂、钯或铑的催化剂的具体实例,例如可列举出 PtCl_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Pt-醚络合物、Pt-烯炔络合物、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (上述式中,Ph为苯基)、氯化铂、氯铂酸或氯铂酸盐与含有乙烯基的硅氧烷的络合物等。这些催化剂可单独使用1种,也可作为2种以上的混合物使用。

[0140] 这些中,更优选为具有铂的金属催化剂,特别优选为Karstedt催化剂(1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷与氯铂酸的碳酸氢钠中和物的络合物)。

[0141] 应予说明,这些催化剂根据需要,能够用醇类、芳族类、烃类、酮类或碱性溶剂等溶剂稀释而使用。

[0142] 对催化剂的量并无特别限制,只要是催化剂量即可。所谓催化剂量,是足以使上述加成反应进行的量,例如,相对于氢聚硅氧烷100质量份,用上述金属催化剂的主金属原子换算量表示,优选为0.02质量份以下,更优选为0.00001~0.02质量份,进一步优选为0.0001~0.01质量份,特别优选为0.0003~0.005质量份。

[0143] 就催化剂而言,可从反应最初就添加全部量,也可在反应中途分数次添加。

[0144] 即使是低催化剂量,也能够充分地使反应进行。但是,如果催化剂的量过少,则有时反应速度过度变慢,因此优选上述下限值以上。另外,即使催化剂的量过多,反应速度也没有特别地提高,有时变得不经济。

[0145] 如果在得到的含有羟基的硅氧烷中大量包含残存金属催化剂,则成为着色的原因。因此,残存金属催化剂量越少越好。在本发明中的制造方法中,相对于该硅氧烷100质量

份,用主金属原子的换算量表示,能够使得到的含有羟基的硅氧烷中含有的金属催化剂的量为优选0.02质量份以下,更优选0.01质量份以下,进一步优选0.005质量份以下。

[0146] 应予说明,在加成反应结束后,可采用活性炭等,将残存金属催化剂吸附除去。

[0147] 本发明中的有机氢聚硅氧烷与具有羟基和脂肪族不饱和基团的化合物的氢化硅烷化反应与公知的含有羟烷基的聚硅氧烷的合成方法不同,能够在不使用溶剂的情况下实施也是特征之一,但在不损害本发明的目的的范围内,可根据需要使用溶剂。

[0148] 作为溶剂的具体实例,能够列举出甲苯、二甲苯、苯、己烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃(THF)、二乙基醚、丙酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈等。

[0149] 在使用溶剂的情况下,可在加成反应结束后馏除,也可不馏除。

[0150] 氢化硅烷化的反应温度优选为20~200℃,更优选为40~180℃,进一步优选为60~150℃。反应时间优选为20小时以内,更优选为12小时以内,进一步优选为8小时以内。

[0151] 如果为这样的制造方法,能够高效率地得到在分子内具有反应性高的羟基的有机硅化合物。

[0152] 本发明的含有羟基的有机硅化合物在分子内具有反应性高的羟基,作为各种用途、例如聚酯树脂、聚氨酯树脂等的合成原料、涂料添加剂是有用的。

[0153] 实施例

[0154] 以下示出实施例和比较例,对本发明更详细地说明,但本发明并不限于下述的实施例。

[0155] 应予说明,在下述例子中,运动粘度为采用JIS Z 8803:2011中记载的方法、使用Cannon-Fenske粘度计、在温度25℃下测定的值。羟值为根据JIS K 0070:1992的测定值。

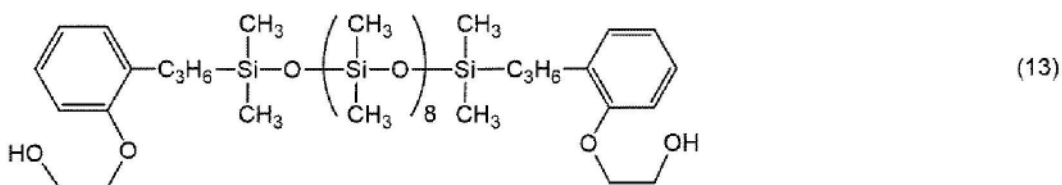
[0156] [实施例1]

[0157] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由下述式(11)表示的不饱和醇化合物186.9g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.10g,加热到70℃。向其中历时35分钟滴入由下述式(12)表示的甲基氢聚硅氧烷363.0g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

[0158] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭2.5g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(13)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷497.0g。

[0159] 外观为无色透明,运动粘度为125mm²/s,羟值为112mgKOH/g。

[0160] [化14]



[0162] [实施例2]

[0163] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由下述式(14)表示的不饱和醇化合物446.9g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.23g,加热到60℃。向其中历时22分钟滴入由上述式(12)表示的甲基氢聚硅氧烷742.8g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

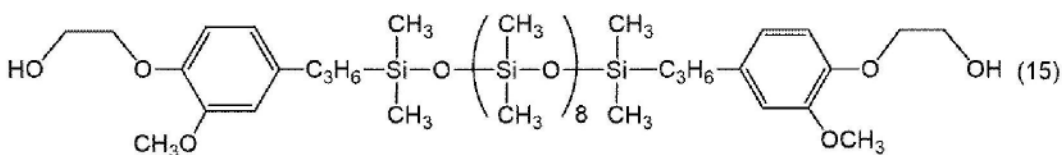
[0164] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭5.9g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(15)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷1074.2g。

[0165] 外观为无色透明,运动粘度为372mm²/s,羟值为105mgKOH/g。

[0166] [化15]



[0167]



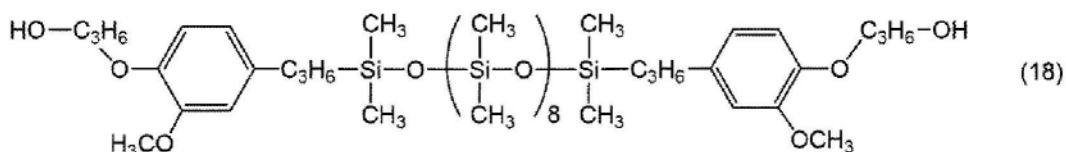
[0168] [实施例3]

[0169] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由下述式(16)表示的化合物和由下述式(17)表示的化合物的混合物即不饱和醇化合物231.1g(式(16)的化合物和式(17)的化合物的含量比为式(16)/式(17)=86/14摩尔%)、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.11g,加热到70℃。向其中历时44分钟滴入由上述式(12)表示的甲基氢聚硅氧烷363.0g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

[0170] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭3.0g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(18)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷536.0g。生成物中,伯羟基和仲羟基的含有比率与式(16)的化合物和式(17)的化合物的含有比率相同。

[0171] 外观为无色透明,运动粘度为 $283\text{mm}^2/\text{s}$,羟值为 92.2mgKOH/g 。

[0172] [化16]



[0174] [实施例4]

[0175] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由下述式(19)表示的不饱和醇化合物 160.0g 、Karstedt催化剂(铂浓度 0.5%) 0.07g ,加热到 70°C 。向其中历时 38分钟 滴入由上述式(12)表示的甲基氢聚硅氧烷 219.0g 。滴入结束后,进而在 110°C 下搅拌 2小时 。

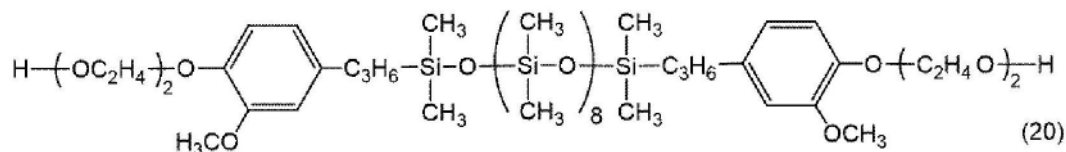
[0176] 接着,将未反应物在减压下加热馏除($220^\circ\text{C}/400\text{Pa}$)。加入活性炭 2.0g ,在室温下搅拌 2小时 后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(20)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷 340.6g 。

[0177] 外观为无色透明,运动粘度为 $408\text{mm}^2/\text{s}$,羟值为 98.7mgKOH/g 。

[0178] [化17]



[0179]



[0180] [实施例5]

[0181] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由下述式(21)表示的不饱和醇化合物 203.0g 、Karstedt催化剂(铂浓度 0.5%) 0.11g ,加热到 70°C 。向其中历时 20分钟 滴入由上述式(12)表示的甲基氢聚硅氧烷 325.2g 。滴入结束后,进而在 110°C 下搅拌 2小时 。

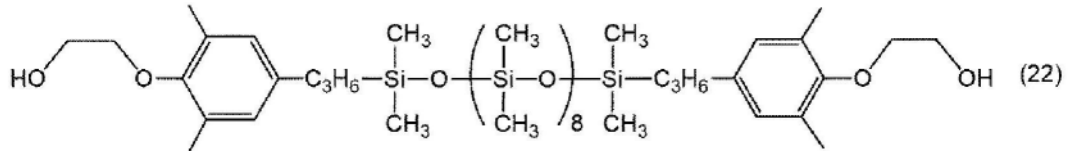
[0182] 接着,将未反应物在减压下加热馏除($220^\circ\text{C}/400\text{Pa}$)。加入活性炭 2.5g ,在室温下搅拌 2小时 后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(22)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷 467.1g 。

[0183] 外观为无色透明,运动粘度为 $290\text{mm}^2/\text{s}$,羟值为 109mgKOH/g 。

[0184] [化18]



[0185]



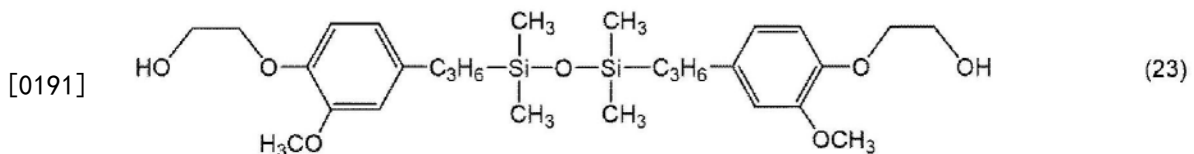
[0186] [实施例6]

[0187] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(14)表示的不饱和醇化合物143.0g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.04g,加热到60℃。向其中历时30分钟滴入1,1,3,3-四甲基二硅氧烷43.9g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

[0188] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭1.0g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(23)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷150.2g。

[0189] 外观为无色透明,运动粘度为3500mm²/s,羟值为203mgKOH/g。

[0190] [化19]



[0192] [实施例7]

[0193] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(14)表示的不饱和醇化合物216.0g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.20g,加热到70℃。向其中历时10分钟滴入由下述式(24)表示的甲基氢聚硅氧烷798.0g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

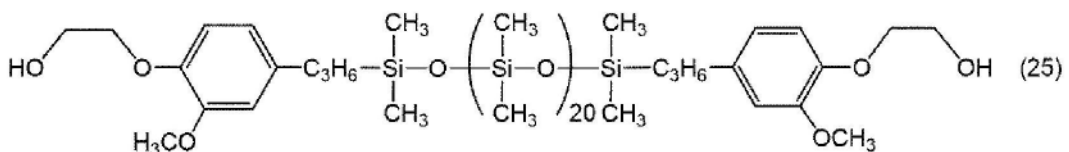
[0194] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭5.0g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(25)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷923.4g。

[0195] 外观为无色透明,运动粘度为218mm²/s,羟值为55.7mgKOH/g。

[0196] [化20]



[0197]



[0198] [实施例8]

[0199] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(14)表示的不饱和醇化合物90.0g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.14g,加热到70℃。向其中历时10分钟滴入由下述式(26)表示的甲基氢聚硅氧烷621.0g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

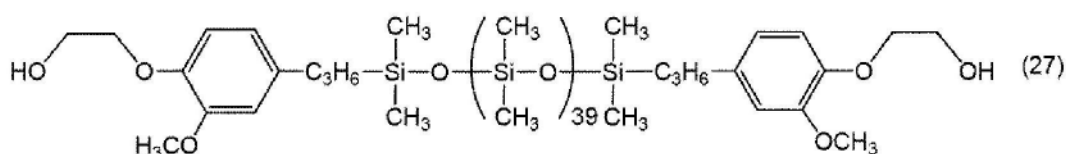
[0200] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭3.5g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(27)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷650.2g。

[0201] 外观为无色透明,运动粘度为242mm²/s,羟值为30.4mgKOH/g。

[0202] [化21]



[0203]



[0204] [实施例9]

[0205] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(14)表示的不饱和醇化合物103.5g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.22g,加热到80℃。向其中历时5分钟滴入由下述式(28)表示的甲基氢聚硅氧烷1012.6g。滴入结束后,进而在110℃下搅拌2小时。

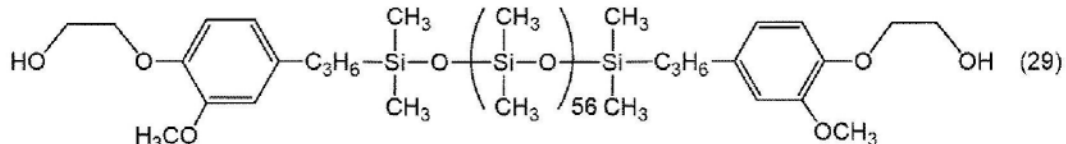
[0206] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭5.6g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(29)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷1020.3g。

[0207] 外观为无色透明,运动粘度为244mm²/s,羟值为23.0mgKOH/g。

[0208] [化22]



[0209]



[0210] [实施例10]

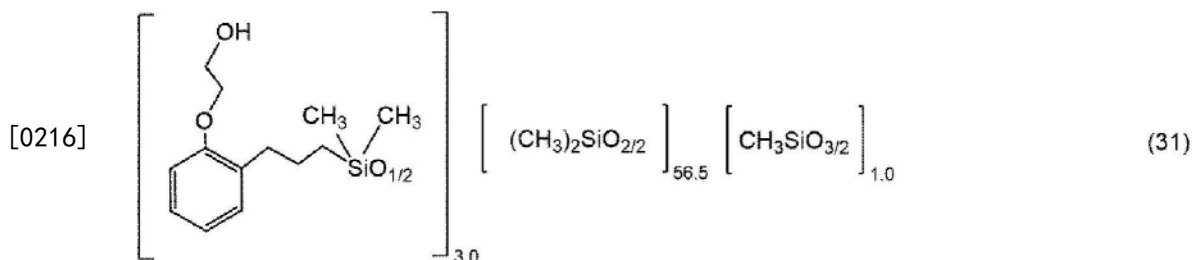
[0211] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(11)表示的不饱和醇化合物49.1g、由下述式(30)表示的甲基氢聚硅氧烷372.0g,加热到80℃。向其中加入Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.10g,在110℃下搅拌3小时。

[0212] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(220℃/400Pa)。加入活性炭2.1g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(31)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷385.3g。

[0213] 外观为无色透明,运动粘度为 $173\text{mm}^2/\text{s}$,羟值为 38.0mgKOH/g 。

[0214] $(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_{3.0}((\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2})_{56.5}(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_{1.0}$ (30)

[0215] [化23]



[0217] [实施例11]

[0218] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(14)表示的不饱和醇化合物 182.3g 、Karstedt催化剂(铂浓度 0.5%) 0.30g ,加热到 80°C 。向其中历时10分钟滴入由下述式(32)表示的甲基氢聚硅氧烷 1296.0g 。滴入结束后,进而在 110°C 下搅拌2小时。

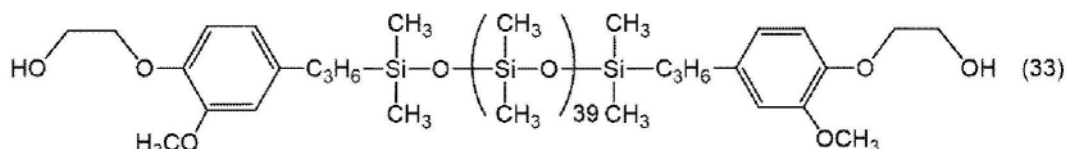
[0219] 接着,将未反应物在减压下加热馏除($220^\circ\text{C}/400\text{Pa}$)。加入活性炭 7.4g ,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(33)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷 1404.0g 。

[0220] 外观为无色透明,运动粘度为 $231\text{mm}^2/\text{s}$,羟值为 33.0mgKOH/g 。

[0221] [化24]



[0222]

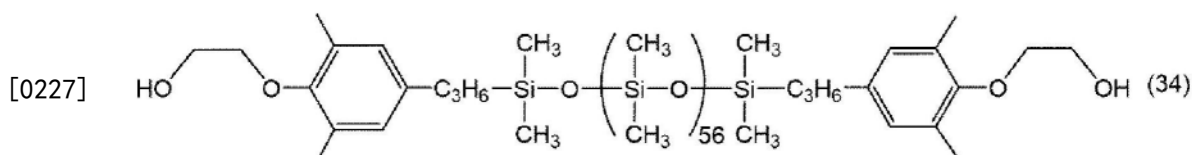


[0223] [实施例12]

[0224] 将烧瓶内进行氮置换后,装入由上述式(21)表示的不饱和醇化合物 80.8g 、Karstedt催化剂(铂浓度 0.5%) 0.25g ,加热到 80°C 。向其中历时5分钟滴入由上述式(28)表示的甲基氢聚硅氧烷 762.7g 。滴入结束后,进而在 110°C 下搅拌2小时。接着,将未反应物在减压下加热馏除($230^\circ\text{C}/400\text{Pa}$)。加入活性炭 4.5g ,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec公司制造)过滤,得到由下述式(34)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷 776.0g 。

[0225] 外观为无色透明,运动粘度为 $191\text{mm}^2/\text{s}$,羟值为 24.5mgKOH/g 。

[0226] [化25]



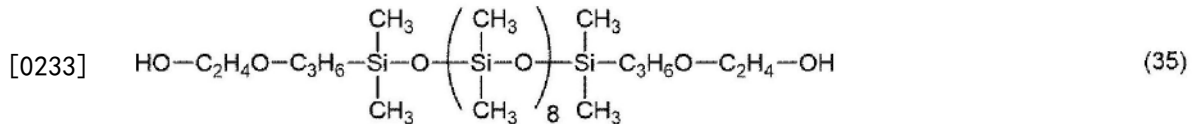
[0228] [比较例1]

[0229] 将烧瓶内进行氮置换后,装入烯丙基乙二醇88.2g、2-丙醇56.0g、Karstedt催化剂(铂浓度0.5质量%)0.12g,加热到70℃。向其中历时40分钟滴入由式(12)表示的甲基氢聚硅氧烷224.0g。滴入结束后,进而在2-丙醇回流下搅拌4小时。

[0230] 接着,将未反应物在减压下加热馏除(120℃/400Pa)。加入活性炭1.5g,在室温下搅拌2小时后,用过滤板(NA-500、Advantec(株)制造)过滤,得到由下述式(35)表示的含有羟基的有机聚硅氧烷272.5g。

[0231] 外观为无色透明,运动粘度为30.0mm²/s,羟值为116mgKOH/g。

[0232] [化26]



[0234] 将实施例1~5和比较例1中得到的含有羟基的有机聚硅氧烷在50mL烧杯中称量2g,考察在120℃下、在空气中加热一周时的重均分子量及其增减率。应予说明,重均分子量的测定方法如上所述。

[0235] 如下所述,本发明的含有羟基的有机聚硅氧烷在120℃下加热一周后的重均分子量的增减率小,耐热性优异。

[0236] [表1]

	重均分子量		增减率(%)
	加热试验前	加热试验后	
实施例1	1, 290	1, 640	+27.1
实施例2	1, 270	1, 300	+2.4
实施例3	1, 400	1, 440	+2.9
实施例4	1, 450	1, 520	+4.8
实施例5	1, 440	1, 470	+2.1
比较例1	1, 290	7, 590	+488

[0237]