(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143237 B
(45)授权公告日 2018.12.21

(21)申请号 201480015904.X

(22)申请日 2014.01.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143237 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据
2013-053585 2013.03.15 JP
2013-266651 2013.12.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/000503 2014.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/141578 JA 2014.09.18

(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 服部初彦

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003
代理人 李英艳 洪燕

(51)Int.Cl.
C07F 7/10(2006.01)
C07C 271/16(2006.01)
C07F 7/08(2006.01)
C08F 30/08(2006.01)
C08F 290/06(2006.01)
C08G 77/20(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)
C07C 269/02(2006.01)

(56)对比文件
JP H6228167 A,1994.08.16,
EP 0976775 A2,1999.07.24,
EP 1072602 B1,2000.07.27,
CN 102666663 A,2012.09.12,

审查员 秦茜

权利要求书1页 说明书19页

(54)发明名称

对称超支化型硅酮改性聚合性化合物、及其模块化制造方法

(57)摘要

本发明是一种对称超支化型硅酮改性聚合性化合物，是含有通式(1)所示的化合物。由此，本发明提供一种位置以及立体对称的超支化型硅酮改性聚合性化合物，虽然其结构是具有硅氧烷链的高度支化结构，但是与先前相比，其支化骨架本身更具有柔软性并且聚合性官能基团的反应性更良好。$[(R^AR^B)_2CHOCH_2]_2CHOR^C{}_cR^D$(1)，式(1)中，$R^A$是1价的直链、支化或环状的硅氧烷链；$R^B$是$-CH^2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH^2-$所示的亚烃基亚甲基醚基，其中$R^{b1}$、$R^{b2}$、$R^{b3}$以及$R^{b4}$分别可相同或不同并且是氢原子或者可互相键结的碳数1～10的直链、支化或环状的烃基，n1是0～10的整数；R^C是2价连接基，c是0或1；R^D是不饱和聚合性官能基团。

CN 105143237 B

1.一种对称超支化型硅酮改性聚合性化合物，其是含有下述通式(1)所示的化合物：

$[(R^AR^B)_2CHOCH_2]_2CHOR^C{}_cR^D$ (1)

式(1)中，R^AR^B是$Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_4OCH_2-$、$[Si(CH_3)_3O]_2Si(CH_3)(CH_2)_4OCH_2-$、$Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2OCH_2-$、$Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCH_2-$或$[Si(CH_3)_3O]_2Si(CH_3)(CH_2)_3OCH_2-$，Bu是丁基，$R^C{}_cR^D$是$-C(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$。

2.一种模块化制造方法，其是制造权利要求1所述的对称超支化型硅酮改性聚合性化合物的方法，所述制造方法是通过使下述通式(2)所示的化合物与下述通式(3)所示的中间体进行氢化硅烷化反应制造前述通式(1)所示的化合物：

$R^{A'}$ (2)

式(2)中，$R^{A'}$是$Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2H$或$[Si(CH_3)_3O]_2Si(CH_3)H$，

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ (3)

式(3)中，$R^{B'}$是$CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2-$、$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2OCH_2-$、或$CH_2=CHCH_2OCH_2-$，仅在$R^{A'}$为$Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2H$时，$R^{B'}$为$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2OCH_2-$；$R^C{}_cR^D$与前述相同。

3.如权利要求2所述的模块化制造方法，其中，在前述氢化硅烷化反应中使用催化剂，并且相对于前述通式(3)所示的中间体的末端烯基，前述通式(2)所示的化合物的使用量是0.80～1.00mol％。

4.如权利要求3所述的模块化制造方法，其中，前述氢化硅烷化反应中所使用的催化剂，是过渡金属催化剂。

5.如权利要求4所述的模块化制造方法，其中，前述过渡金属催化剂是铂催化剂。

6.如权利要求2所述的模块化制造方法，其中，前述通式(3)所示的中间体是通过下述方式制造：使下述通式(4)所示的化合物与下述通式(5)所示的化合物进行反应：

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ (4)

式(4)中，$R^{B'}$与前述相同；

$R^{C'}R^D$ (5)

式(5)中，$R^{C'}R^D$是$[OCN(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2]$。

7.如权利要求6所述的模块化制造方法，其中，在前述通式(4)所示的化合物与前述通式(5)所示的化合物的反应中使用催化剂，并且相对于前述通式(4)所示的化合物，所述催化剂的使用量是0.001～0.500mol％，所述催化剂是由路易斯酸或者叔有机碱构成，所述路易斯酸是从1种以上的无机或有机的锡络合物、钛络合物、铁络合物、铜络合物、锌络合物、铝络合物、锆络合物、钇络合物、钪络合物、铟络合物、镧络合物、铈络合物、钐络合物、铕络合物以及硅络合物中的任意一种之中选出。

对称超支化型硅酮改性聚合性化合物、及其模块化制造方法

技术领域

[0001] 本发明是涉及一种具有硅氧烷链的对称超支化型硅酮改性聚合性化合物、所述聚合性化合物的模块化制造方法、以及使用所述聚合性化合物的硅酮改 性组合物。

背景技术

[0002] 具有高度支化结构的化合物、例如树枝状高分子(dendrimer)化合物和超 支化型高分子,其功能性与其支化度相应的明显提高,且这个事实已经是众 所周知(非专利文献1)。具有这样的支化结构的化合物的制造方法,现在已知 主要有2种方法,一种是收敛法(Convergent Method),另一种是发散法 (Divergent Method)。收敛法,是在最后阶段或接近最后阶段时使分枝状侧链 与分枝状化合物的中心部位的核心结合的方法,因为侧链是分子量比较低的 分子,所以比较容易进行纯化,而有以下的优势:能够将高纯度的分枝状侧 链导入至核心中,且高纯度的分枝状化合物。然而,如果侧链的支化数增加, 侧链的顶点(apex)的体积就会变大,而有对核心的反应性会降低的问题。另外, 发散法是从核心依序使分枝向外侧伸展的方法,当侧链中的分枝缺少1个时, 很难将分布不同的化合物分离,而很难制造纯度良好的化合物。然而,有以 下的优势:因为分枝会朝向外侧有空间的方向逐渐延伸,所以比较不会因为 位阻(steric hindrance)而使反应性降低,而反应性良好。

[0003] 并且,已公开以下的技术:具有分枝的树枝状高分子型硅氧烷,与先前 的相同硅原子数的直链硅氧烷相比,黏度更低,而作为脱模剂、润滑剂、树 脂改性剂、交联剂是优良的(专利文献1)。另外,也已公开一种硅氧烷树枝状 高分子,是使树枝状高分子型硅氧烷接枝在聚合性化合物而成(专利文献2)。 然而,像这些一样的硅氧烷,因为支链狭窄而化学结构坚硬,所以柔软性不 足,而位阻的影响会随着被接枝的支链变大(世代上升)而显现,而有聚合性官 能基团的反应性会不足的问题,所以现在还没有第3代的商品,所述第3代 是一个侧链变成具有3单元的分枝。

[0004] 因为像上述这样的问题,所以开发了一种方法,是尝试利用氢化硅烷化(hydrosilylation)将硅氧烷链导入至烯丙基醚化合物($CH_2=CHCH_2OR$)中,但已 知烯丙基醚化合物的烯烃中的10～20％会发生内部重排,而产生1-丙烯基醚 体($CH_3CH=CHOR$)而成为主成分或副成分,并且已知上述1-丙烯基醚如果因 为空气中的湿气等而被水解,就会产生丙醛,而会成为最后的制品等发出恶 臭的原因。为了解决前述臭气的问题,已公开了以下的方法:一种方法,是 通过使用高压锅在使用了氢气的加压下进行氢化反应,使1-丙烯基醚的内部 的乙烯基醚基还原成丙基醚($CH_3CH_2CH_2OR$),来防止化学分解而使其不会发 出恶臭(专利文献3);并且,有时分解的醛类会与醇类进行反应而产生缩醛类, 而前述缩醛类不会被氢化反应还原而会残留在制品中,并慢慢的被湿气或酸 分解,会有使臭气持续从制品中发出的问题,而在进行氢化反应时使用固体 酸就能够进一步去除恶臭物质的产生的方法(专利文献4);以及,利用低级醇 类(R'OH)对所产生的丙醛进行缩醛化处理($CH_3CH_2CH(OR')_2$),使恶臭成分成 为低沸点化合物后,通过蒸馏去除的方法。然而,这些方法,是以抑制恶臭 成分产生或去除恶臭成分为目的对应方法,并不是从根本上抑制反应时产生 内部

重排体的方法。

[0005] 另一方面，已知使用2-甲基丙烯-1-醇也就是β-甲基烯丙醇，在进行氢化 硅烷化反应时能够减少烯烃的内部重排体，但是有以下的问题点：微量产生 的异丁醛会发出让人不舒服的臭味，并且原料的β-甲基烯丙醇的价格比烯丙 醇更高。

[0006] 所以，含有具有柔软性的醚键的支化化合物，因为前述内部重排的问题 点，所以很难合成纯度良好的支化型硅氧烷，而在谋求将硅酮导入至具有烯 丙基的支化化合物中时，如果氢化硅烷化反应的副产物发生内部重排，就不 能获得单侧是硅酮链对称的产物。当尝试应用于医药、医疗用器具、食品时， 不对称的分枝状化合物，经常会因为产生非对映异构体而对生理活性的有效 性造成大幅的影响。另外，已知，导入位置以及立体上单纯且对称的支化结 构，从合成化学来看难度也很高。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本专利4270607号公报

[0010] 专利文献2：日本专利4236342号公报

[0011] 专利文献3：国际公开第02/055888号公报

[0012] 专利文献4：日本专利4681881号公报

[0013] 专利文献5：日本专利4664062号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1：Tetrahedron Letters，2007，48(38)，6817-6820

发明内容

[0016] 发明所要解决的课题

[0017] 本发明是鉴于上述原因而完成，目的在于提供一种位置以及立体对称的 超支化型硅酮改性聚合性化合物，虽然其结构是具有硅氧烷链的高度支化结 构，但是与先前相比，其支化骨架本身更具有柔软性并且聚合性官能基团的 反应性更良好。

[0018] 解决课题的技术手段

[0019] 为了达成上述目的，本发明提供一种对称超支化型硅酮改性聚合性化合 物，是含有下述通式(1)所示的化合物：

[0020] $[(R^AR^B)_2CHOCH_2]_2CHOR^C{}_cR^D$ (1)

[0021] 式(1)中，R^A是1价的直链、支化或环状的硅氧烷链；R^B是－ $CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2$－所示的2价亚烃基亚甲基醚基，其中$R^{b1}$、$R^{b2}$、 R^{b3}以及R^{b4}分别可相同或不同并且是氢原子或者可互相键结的碳数1～10的 直链、支化或环状的烃基，n1是从0～10之中选出的整数；R^C是2价连接基， c是0或1；R^D是不饱和聚合性官能基团。

[0022] 如果是这样的对称超支化型硅酮改性聚合性化合物，虽然其结构是具有 硅氧烷链的高度支化结构，但是通过将具有醚基的低聚甘油导入至分枝中， 而与先前相比，能够使其支化骨架本身更具有柔软性并且聚合性官能基团的 反应性更良好。

[0023] 其中，优选是：前述通式(1)中，R^B所示的2价亚烃基亚甲基醚基中，n1 是从1～10之中选出的整数，且n1是1时，R^{b1}表示碳数1～10的烃基、R^{b2}表示氢原子。

[0024] 通过导入这样的2价亚烃基亚甲基醚基，而能够获得一种对称超支化型 硅酮改性

聚合性化合物，其聚合性官能基团的反应性更良好、位置以及立体 对称、具有更单纯的支化结构。

[0025] 另外，优选是：前述通式(1)中，R^C所示的2价连接基，，是从－$XR^Y_yR^ZO$ －、－$XR^Y_yCR^{Z'}R^{Z''}O$－所示的2价连接基、以及低聚亚烷氧基之中选出的任 意一种连接基，所述低聚亚烷氧基具有整数1～10个的碳数2～10的亚烷氧 基的重复单元；

[0026] 上述式中，X是从－CH_2－、－C(=O)－以及－C(=S)－之中选出的任意 一种，R^Y是2价官能基团且含有0个或1个从氮原子、氧原子、硫原子或碳 原子之中选出的任意一种原子，R^Z是可被氧原子所取代的碳数2～10的直链、 支化或环状的亚烷基，y是从0或1之中选出的整数，$R^{Z'}$以及$R^{Z''}$分别是碳数 1～10的烷基。

[0027] 通过导入这样的2价连接基，而能够获得一种对称超支化型硅酮改性聚 合性化合物，其更具有柔软性。

[0028] 另外，本发明提供一种模块化制造方法，是制造前述对称超支化型硅酮 改性聚合性化合物的方法，所述制造方法是通过使下述通式(2)所示的化合物 与下述通式(3)所示的中间体进行氢化硅烷化反应制造前述通式(1)所示的化 合物：

[0029] $R^{A'}$ (2)

[0030] 式(2)中，$R^{A'}$是分子中具有1个反应性氢基并且是直链、支化或环状的硅 氧烷(以下也有时简称为H-硅氧烷)；

[0031] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ (3)

[0032] 式(3)中，$R^{B'}$是$CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2$－所示的1价亚烃基亚甲基醚 基并且末端具有双键，$R^{b1}$、$R^{b3}$以及$R^{b4}$与前述相同，n1'是从0～10之中选出 的整数；$R^C$、c、$R^D$与前述相同。

[0033] 这时，优选是：前述通式(3)中，n1'是从1～10之中选出的整数。

[0034] 如果是这样的模块化制造方法，就能够抑制烯烃的内部重排体产生，而 与先前相比，能够更有效率的制造高纯度的对称超支化型硅酮改性聚合性化 合物。

[0035] 其中，优选是：在前述氢化硅烷化反应中使用催化剂，，且相对于前述通 式(3)所示的中间体的末端烯基，前述通式(2)所示的化合物的使用量是0.80～ 1.00mol％。

[0036] 通过以上述方式进行制造中间体，就能够更加抑制烯烃的内部重排体产 生。

[0037] 另外，优选是：前述氢化硅烷化反应中所使用的催化剂，是过渡金属催 化剂。

[0038] 并且，优选是：前述过渡金属催化剂是铂催化剂。

[0039] 像这样，本发明的模块化制造方法中，能够在氢化硅烷化反应中使用过 渡金属催化剂，尤其优选使用铂催化剂。

[0040] 另外，优选是：前述通式(3)所示的中间体是通过下述方式制造：使下述 通式(4)所示的化合物与下述通式(5)所示的化合物或下述通式(6)所示的化合 物进行反应：

[0041] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ (4)

[0042] 式(4)中，$R^{B'}$与前述相同；

[0043] $R^{C'}R^D$ (5)

[0044] 式(5)中，R^D与前述相同，$R^{C'}$是1价反应性基团；

[0045] $R^{D'}$ (6)

[0046] 式(6)中，$R^{D'}$是具有反应性官能基团的不饱和聚合性化合物。

[0047] 如果是这样的模块化制造方法，就能够在不损害聚合性官能基团的反应 性的情况下制造对称超支化型硅酮改性聚合性化合物。

[0048] 并且，优选是：前述通式(5)中，$R^{C'}$所示的1价反应性基团，是从$X=R^{Y'}R^{Z}O$ —、T—$X-R^{Y}_{y}R^{Z}O$—、$X=R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O$—、T—$X-R^{Y}_{y}CR^{Z'}R^{Z''}O$—所示的1 价反应性基团、以及单末端具有反应性基团的低聚亚烷氧基之中选出的任意 一种反应性基团，所述低聚亚烷氧基具有整数1～10个的碳数2～10的亚烷 氧基的重复单元：

[0049] 上述式中，X、R^{Y}、R^{Z}、y、$R^{Z'}$以及$R^{Z''}$与前述相同，$R^{Y'}$是3价官能基团 且含有0个或1个从氮原子、氧原子、硫原子以及碳原子之中选出的任意一 种原子，T是从羟基、氯原子以及溴原子之中选出的任意一种原子。

[0050] 如果是这样的模块化制造方法，就能够制造一种对称超支化型硅酮改性 聚合性化合物，其更具有柔软性。

[0051] 这时，优选是：前述通式(5)中，R^{D}是从丙烯酰基、甲基丙烯酰基、炔基、 苯乙烯基、茚基、烯基、环烯基、降冰片基、共轭或非共轭的二烯基、以及 乙烯基醚基中的任意一种之中选出的1价不饱和聚合性官能基团且可含有碳 数1～10的直链、支化或环状的取代基，所述取代基含有杂原子。

[0052] 这时，优选是：前述通式(6)中，$R^{D'}$是在分子中以直接键结或经由连接基 的方式含有不饱和基团以及反应性官能基团的不饱和聚合性化合物，所述不 饱和基团是从丙烯酰基、甲基丙烯酰基、炔基、苯乙烯基、茚基、烯基、环 烯基、降冰片基、共轭或非共轭的二烯基(alkadienyl)、以及乙烯基醚基中的 任意一种之中选出且可含有碳数1～10的直链、支化或环状的取代基，所述 取代基含有杂原子，所述反应性官能基团是从羟基、氨基、羟羰基、醛基、 酰卤基、酯基、卤甲酸酯基、卤烷基、异氰酸基、异硫氰酸基、烯酮基、磷 酸基、环氧基、氮丙啶基(aziridinyl)、甲苯磺酰基、甲磺酰基、三氟甲磺酰基、 溴烷(bromane)基、碘烷(iodane)基、卤芳基、以及硝芳基中的任意一种之中选 出。

[0053] 如果是这样的模块化制造方法，就能够在不损害聚合性官能基团的反应 性的情况下容易地制造对称超支化型硅酮改性聚合性化合物。

[0054] 并且，优选是：在前述通式(4)所示的化合物与前述通式(5)所示的化合物 或前述通式(6)所示的化合物的反应中使用催化剂，并且相对于前述通式(4)所 示的化合物，该催化剂的使用量是0.001～0.500mol％，所述催化剂是由路易 斯酸或叔有机碱构成，所述路易斯酸是从1种以上的无机或有机的锡络合物、 钛络合物、铁络合物、铜络合物、锌络合物、铝络合物、锆络合物、钇络合 物、钪络合物、铟络合物、镧络合物、铈络合物、钐络合物、铕络合物以及 硅络合物中的任意一种之中选出。

[0055] 本发明的模块化制造方法，能够使用这样的催化剂。

[0056] 发明的效果

[0057] 如果是本发明的对称超支化型硅酮改性聚合性化合物，虽然其结构是具 有硅氧烷链的高度支化结构，但是通过将具有醚基的低聚甘油导入至分枝中， 而与先前相比，能够使其支化骨架本身更具有柔软性并且聚合性官能基团的 反应性更良好。另外，如果是本发明的模块化制造方法，就能够一边抑制烯 烃的内部重排体产生，一边有效率的制造对称超支化型硅酮改性聚合性化合 物。

具体实施方式

[0058] 本发明人为了解决上述问题而反复致力进行研究后，结果发现通过在催 化剂存在下将硅氧烷链导入至支化型的聚合性化合物中就能够获得对称超支 化型硅酮改性聚合性化合物，而完成本发明，所述支化型的聚合性化合物是 在催化剂存在下使具有多种甘油骨架也就是对称低聚甘油骨架作为支化结构 的化合物与聚合性化合物进行键结而获得，所述对称超支化型硅酮改性聚合 性化合物也就是一种支化型聚合性化合物，虽然其结构是具有硅氧烷链的高 度支化结构，但是因为在支化具有醚键所以与先前相比其支化骨架本身更柔 软。

[0059] 也就是说，本发明是一种对称超支化型硅酮改性聚合性化合物(以下也有 时简称为HB硅酮)，是含有下述通式(1)所示的化合物：

[0060] $[(R^AR^B)_2CHOCH_2]_2CHOR^C{}_cR^D$ (1)

[0061] 式(1)中，R^A是1价的直链、支化或环状的硅氧烷链；R^B是－ $CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2$－所示的2价亚烃基亚甲基醚基，其中$R^{b1}$、$R^{b2}$、 R^{b3}以及R^{b4}分别可相同或不同并且是氢原子或者可互相键结的碳数1～10的 直链、支化或环状的烃基，n1是从0～10之中选出的整数；R^C是2价连接基， c是0或1；R^D是不饱和聚合性官能基团。

[0062] 如果是这样的HB硅酮，虽然其结构是具有硅氧烷链的高度支化结构， 但是通过将具有醚基的低聚甘油导入至支化中，而与先前相比，能够使其支 化骨架本身更具有柔软性并且聚合性官能基团的反应性更良好。

[0063] 上述HB硅酮，为了提高聚合性官能基团的反应性和设为具有位置以及 立体对称并且更单纯的支化结构的化合物，优选是设为：前述通式(1)中，R^B所示的2价亚烃基亚甲基醚基中，将n1设为从1～10之中选出的整数，且 n1是1时，R^{b1}表示碳数1～10的烃基、R^{b2}表示氢原子。

[0064] 如果导入这样的2价亚烃基亚甲基醚基，就能够抑制烯烃的内部重排体 产生，而能够设为一种HB硅酮，其更单纯且纯度更高，所述烯烃的内部重 排体在后述制造时会成为问题。

[0065] 并且，为了设为更具有柔软性，优选是：前述通式(1)中，R^C所示的2价 连接基，是从－$XR^Y{}_yR^ZO$－、－$XR^Y{}_yCR^{Z'}R^{Z''}O$－所示的2价连接基、以及低 聚亚烷氧基之中选出的任意一种连接基，所述低聚亚烷氧基具有整数1～10 个的碳数2～10的亚烷氧基的重复单元；

[0066] 上述式中，X是从－CH_2－、－C(=O)－以及－C(=S)－之中选出的任意 一种，R^Y是2价官能基团且含有0个或1个从氮原子、氧原子、硫原子或碳 原子之中选出的任意一种原子，R^Z是可被氧原子所取代的碳数2～10的直链、 支化或环状的亚烷基，y是从0或1之中选出的整数，$R^{Z'}$以及$R^{Z''}$分别是碳 数1～10的烷基。

[0067] 本发明的HB硅酮的制造方法，可举例利用收敛法的方法，所述收敛法 也就是背景技术中说明的树枝状高分子化合物的合成法中的一种。首先，通 过使四烯丙基$[(CH_2=CHCH_2OCH_2)_2CHOCH_2]_2CHOH$与H-硅氧烷也就是直链 状硅氧烷的$Bu[Si(CH_3)_2O]_4SiH(CH_3)_2$或分枝状的H-硅氧烷也就是 $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$进行氢化硅烷化反应，获得直链状的氢化硅烷化体 $[[Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$或分枝状的氢化硅烷 化体$[[[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$。然后，使用有机金 属络合物催化剂以及

添加剂，使上述直链状或分枝状的氢化硅烷化体与含聚 合性基团的异氰酸酯OCN(CH2)2OC(=O)C(CH3)=CH2进行氨甲酸酯化反应，来考虑HB硅酮的合成法。

[0068] 然而，在后面的氨甲酸酯化反应中，虽然已针对各种无机或有机金属络 合物催化剂、反应温度、添加剂进行研究，但是因为直链或支化的氢化硅烷 化体中的顶点的仲羟基的位阻大，所以很难形成氨甲酸酯，因为这个强烈的 条件，所以会因为聚合性基团进行反应而发生凝胶化。另外，在前面的氢化 硅烷化反应中，为了进行监测而通过^{1}H-NMR进行测定，并在烯丙基的信号 消失后停止进行反应后，分析其产物，就可知在烯丙基($CH_2=CHCH_2OR$)的 一部分产生烯烃的内部重排体($CH_3CH=CHOR$)，所以会以少量产物的形式获 得导入了4支硅氧烷链的产物，并相对的会以主产物的形式制得导入了3支 或2支硅氧烷链的化合物。像这样，上述的制造方法，即便是能够获得本发 明的HB硅酮，也不能有效率且高纯度的制造。

[0069] 所以，本发明人研究使用了发散法的制造方法。也就是说，首先，预先 使上述四烯丙基与上述聚合性异氰酸酯进行反应而产生氨甲酸酯[$(CH_2=CHCH_2OCH_2)_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$，然后， 使上述氨甲酸酯与直链状或分枝状的H-硅氧烷进行氢化硅烷化反应，而获得 直链状的氢化硅烷化体 [$[Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$或分枝状的氢化硅烷化体 [$[[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$。

[0070] 四烯丙基与聚合性异氰酸酯的反应，能够使用在有机铁络合物催化剂中 示例的催化剂进行，而制造氨甲酸酯衍生物。并且，虽然在铂催化剂存在下 使直链状或分枝状的H-硅氧烷与所得的氨甲酸酯衍生物进行氢化硅烷化反应 后，一部分产生烯烃的内部重排体，但是与前述的使用了收敛法的制造方法 相比，能够更有效率的制造。本发明人是鉴于上述结果并进一步反复致力进 行研究后，结果完成本发明的模块化制造方法。

[0071] 也就是说，本发明的HB硅酮，优选是通过模块化制造方法制造，所述 制造方法是通过使下述通式(2)所示的化合物与下述通式(3)所示的中间体进 行氢化硅烷化反应制造前述通式(1)所示的化合物：

[0072] $R^{A'}$ (2)

[0073] 式(2)中，$R^{A'}$是分子中具有1个反应性氢基并且是直链、支化或环状的硅 氧烷；

[0074] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ (3)

[0075] 式(3)中，$R^{B'}$是$CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$所示的1价亚烃基亚甲基醚 基并且末端具有双键，$R^{b1}$、$R^{b3}$以及$R^{b4}$与前述相同，n1'是从0～10之中选出 的整数；$R^C$、c、$R^D$与前述相同。

[0076] 这里，所谓模块化，是表示在具有几个成为基础构成要素的构筑块 (building block)中，将所述构筑块自由组合制造制品，如果采用这个制造方法， 就能够选择适当的构筑块配合用途制造改良品，并能够快速的产品化。

[0077] 以下，说明本发明的模块化制造方法的最良好形态。

[0078] I)制造前述通式(3)所示的中间体的工序

[0079] 前述通式(3)所示的中间体，优选是通过下述方式制造：使下述通式(4)所 示的化合物与下述通式(5)所示的化合物或下述通式(6)所示的化合物进行反 应：

[0080] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ (4)

[0081] 式(4)中，$R^{B'}$与前述相同；

[0082] $R^{C'}R^{D}$ (5)

[0083] 式(5)中，R^{D}与前述相同，$R^{C'}$是1价反应性基团；

[0084] $R^{D'}$ (6)

[0085] 式(6)中，$R^{D'}$是具有反应性官能基团的不饱和聚合性化合物。

[0086] 这里，原料之一也就是上述通式(4)中的$R^{B'}$是$CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$所示的1价亚烃基亚甲基醚基并且末端具有双键，其中，n1'是从0～10之 中选出的整数，优选是从1～10之中选出的整数，从取得容易度来看更优选 是从1～5之中选出的整数。如果n1'是从1～10之中选出的整数，因为会更 进一步有效的抑制烯烃的内部重排，所以更优选。并且，如果是像R^{b1}是甲 基或氢原子、R^{b3}以及R^{b4}是氢原子、n1'是从1或2的整数之中选出这样的基团，因为会更有效的抑制烯烃的内部重排体产生，所以尤其优选。

[0087] 另外，上述通式(4)中的CHOH是二取代甲醇，通式(4)中的CHO是二取 代甲醇的衍生物。也就是说，上述通式(4)中，$R^{B'}{}_2CHO$部分可举例如：甘油 -α,α'-二(3-丁烯基)醚(以下简称为GDBE)、甘油-α,α'-二(4-戊烯基)醚(以下简称 为GDPE)、甘油-α,α'-二(5-己烯基)醚(以下简称为GDHE)、甘油-α,α'-二(6-庚 烯基)醚(以下简称为GDHpE)、甘油-α,α'-二(甲基烯丙基)醚(以下简称为 GDME)、以及甘油-α,α'-二异戊二烯基(也就是3-甲基-3-丁烯基)醚(以下简称 为GDiPE)。使这些$R^{B'}{}_2CHO$部分与表氯醇等进行反应，就能够获得通式(4)所示的化合物。

[0088] 这里，烯醇类会成为上述通式(4)中的二取代甲醇部分以及二取代甲醇衍 生物的原料，所述烯醇类是：北兴化学股份有限公司制的3-丁烯-1-醇(商品名 3B1OL)、4-戊烯-1-醇(商品名4P1OL)；东京化成股份有限公司制的5-己烯-1- 醇、6-庚烯-1-醇、β-甲基烯丙醇；MERCK股份有限公司制的异戊二烯醇(也 就是3-甲基-3-丁烯-1-醇)，除此之外的链长能够通过适当合成获得。例如：使用氢化铝锂($LiAlH_4$)将SIGMA-ALDRICH JAPAN责任有限公司制的4-甲基 -4-戊烯酸乙酯还原，就能够简便的获得4-甲基-4-戊烯-1-醇。另外，环状化合 物或侧链的碳数大于2的化合物，例如：将能够从东京化成股份有限公司等 取得的1,4-二羟基环己烷，通过氯铬酸吡啶鎓盐(PCC)或斯文(Swern)氧化反应 等一般方法氧化，并用溴化三苯基甲基鏻以及碱进行维蒂希(Wittig)反应，就 能够获得4-亚甲基环己烷-1-醇。能够以以下的方法获得上述通式(4)中的二取 代甲醇的$R^{B'}{}_2CHOH$部分：将从这些烯醇之中选出的具有不饱和键的醇类，使用东京化成股份有限公司制的表氯醇、MERCK股份有限公司制的氢氧化 钾以及作为催化剂的东京化成股份有限公司制的溴化四丁铵，应用与Chemistry Letters 2011,39(8),P856-857中记载的根本氏、服部氏等人的方法 相同的合成法，在45℃加热搅拌后，以盐酸中和、水洗、将挥发成分蒸馏去 除。

[0089] 上述通式(4)所示的化合物的制造方法，可举例如一种方法，是将相当于 原料的$R^{B'}{}_2CHOH$(3.5当量)、东京化成股份有限公司制的表氯醇(1.0当量)、MERCK股份有限公司制的氢氧化钾(3.2当量)以及作为催化剂的东京化成 股份有限公司制的溴化四丁铵(0.2当量)，应用与Chemistry Letters 2011,39(8)，P856-857中记载的根本氏、服部氏等人的方法相同的合成法，在60℃加热搅 拌后，以盐酸中和、水洗、将挥发成分蒸馏去除。

[0090] 前述通式(5)中，R^{D}优选是：从丙烯酰基、甲基丙烯酰基、炔基、苯乙烯 基、茚基、烯基、环烯基、降冰片基、共轭或非共轭的二烯基、以及乙烯基 醚基中的任意一种之中选出的

1价不饱和聚合性官能基团且可含有碳数1～ 10的直链、支化或环状的取代基，所述取代基含有杂原子。

[0091] 前述通式(5)中，$R^{C'}$是1价反应性基团，优选是：从X＝$R^{Y'}R^{Z}O$－、T－ X－$R^{Y}_{y}R^{Z}O$－、X＝$R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O$－、T－X－$R^{Y}_{y}CR^{Z'}R^{Z''}O$－所示的1价反应 性基团、以及单末端具有反应性基团的低聚亚烷氧基之中选出的任意一种反 应性基团，所述低聚亚烷氧基具有整数1～10个的碳数2～10的亚烷氧基的 重复单元：

[0092] 上述式中，X、R^{Y}、R^{Z}、y、$R^{Z'}$以及$R^{Z''}$与前述相同，$R^{Y'}$是3价官能基 团且含有0个或1个从氮原子、氧原子、硫原子以及碳原子之中选出的任意 一种原子，T是从羟基、氯原子以及溴原子之中选出的任意一种原子。

[0093] 前述通式(5)所示的化合物($R^{C'}R^{D}$)可举例如：含异氰酸基的游离基聚合性 化合物、含异硫氰酸基的游离基聚合性化合物、含烯酮基的游离基聚合性化 合物、含氯甲基的游离基聚合性化合物、含低聚环氧烷的游离基聚合性化合 物。

[0094] 其中，含异氰酸基的游离基聚合性化合物，可使用适当合成的化合物，且也可使用市售物。上述市售物，例如具有异氰酸基的(甲基)丙烯酸系化合物 有：昭和电工股份有限公司制的Karenz MOI[$OCN(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$]、Karenz MOI-EG[$OCN(CH_2)_2O(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$]和Karenz AOI[$OCN(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$]；以及东京化成股份有限公司制的3-异丙 烯基-α,α-二甲基苯甲基异氰酸酯等。另外，当使用合成品时，典型的例子可 举例如通过下述方式获得含异氰酸基的游离基聚合性化合物：通过将具有相 当的聚合性基团的羧酸化合物，用氯甲酸异丁酯或三甲基乙酰氯等制作成混 合酸酐后，使其与叠氮化钠进行反应而酰叠氮化，并将所得的酰叠氮化物加 热搅拌，进行库尔提斯(Curtius)重排反应；或者，在40℃将具有相当的聚合 性基团的烷基胺化合物以及三光气加热搅拌。

[0095] 含异硫氰酸基的游离基聚合性化合物，能够以下述方式获得含异硫氰酸 基的游离基聚合性化合物：使用适当合成的化合物，例如使具有相当的聚合 性基的碳数1～10的烷醇，用草酰氯或亚硫酰氯氯化、用四溴化碳或三溴化 硼溴化、用N-碘琥珀酰亚胺或碘化钠碘化、用对甲苯磺酰氯以及三乙胺甲苯 磺酰化、或者用甲磺酰氯以及三乙胺甲磺酰化，而获得具有离去基团的化合 物后，使其与硫氰酸钾进行反应。

[0096] 含烯酮基的游离基聚合性化合物，能够以下述方式合成：使用适当合成 的化合物，合成方法是$CH_2=C(CH_3)C(=O)O-R^1-C=C=O$且$R^1$是直链、支化或环状且其中可含有氧原子的碳数1～6的亚烷基，具体来说是甲基丙烯 酸3-(1-侧氧基丙-1-烯酯)、甲基丙烯酸4-(1-侧氧基丁-1-烯酯)、甲基丙烯酸 5-(1-侧氧基戊-1-烯酯)、甲基丙烯酸6-(1-侧氧基己-1-烯酯)、甲基丙烯酸7-(1- 侧氧基庚-1-烯酯)、甲基丙烯酸8-(1-侧氧基辛-1-烯酯)、甲基丙烯酸6-(2-乙基 -1-侧氧基己-1-烯酯)、甲基丙烯酸2-(3-侧氧基丙-2-烯-1-氧基)乙酯，这些化合 物的合成法，当以市售的$CH_2=C(CH_3)C(=O)OCH_2CH=C=O$为代表说明时 能够通过下述方式合成：利用铬酸或琼斯(Jones)试剂等使市售的$CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_3OH$氧化而获得羧酸$CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_2C(=O)OH$后，用亚硫酰氯、草酰氯、三光气、光气、磷酰氯等氯化剂，将所述 羧酸制作成酰氯化物$CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_2C(=O)Cl$后，用三乙胺等 中度碱性的叔有机碱进行处理。

[0097] 含氯甲基的游离基聚合性化合物，使用适当合成的化合物，合成法是例 如：使甲

基丙烯酸与无水碳酸钠进行反应而制作成甲基丙烯酸钾后，在这个 状态下直接加入溴氯甲烷，就能够简便地合成甲基丙烯酸氯甲酯。或者，使 甲基丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA)与氢化钠进行反应而制作成钠盐后，在这个状 态下直接加入溴氯甲烷，就能够简便地合成甲基丙烯酸2-(氯甲氧基)乙酯。像这样，只要聚合性基团具有羟基，就能够简便地合成。

[0098] 含低聚环氧烷的游离基聚合性化合物，可使用适当合成的化合物，并且 也可使用市售物。能够以下述方式获得具有反应性官能基团的含低聚环氧烷 的游离基聚合性化合物：用氯甲酸4-硝苯酯对下述市售物的羟基侧的单末端 进行碳酸4-硝苯基化，该市售物有：东京化成股份有限公司制甲基丙烯酸2- 羟基乙酯、乙二醇单乙酰乙酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇单乙烯基醚、二乙 二醇单乙烯基醚；单末端是聚合性基团的甲基丙烯酰基且另一单末端是羟基 的聚或低聚环氧烷的日油股份有限公司制的BLEMMER PE-90、BLEMMER PE-200、BLEMMER PE-350、BLEMMER PP-1000、BLEMMER PP-800、 BLEMMER PP-500、BLEMMER 50PEP-300、BLEMMER 70PEP-350B、 BLEMMER 55PEP-800、BLEMMER 10PEP-500B；单末端是聚合性基团的丙 烯酰基且另一单末端是羟基的聚或低聚环氧烷的BLEMMER AE-90、 BLEMMER AE-200、BLEMMER AE-400、BLEMMER AP-150、BLEMMER AP-400、BLEMMER AP-550、BLEMMER AP-800等。

[0099] 上述示例的化合物中，前述通式(5)所示的化合物($R^{C'}$ R^{D})，较优选是从含 异氰酸基的丙烯酸酯、含异氰酸基的甲基丙烯酸酯、含异氰酸基以及乙二醇 基的甲基丙烯酸酯、含异硫氰酸基的丙烯酸酯、含异硫氰酸基的甲基丙烯酸 酯、含烯酮基的甲基丙烯酸酯、含氯甲基的丙烯酸酯、含氯甲基的甲基丙烯 酸酯、或含低聚环氧烷的甲基丙烯酸酯之中选出的具有反应性官能基团的聚 合性基团，尤其优选是从含异氰酸基的丙烯酸酯、含异氰酸基的甲基丙烯酸 酯、含异氰酸基以及乙二醇基的甲基丙烯酸酯、含异硫氰酸基的丙烯酸酯之中选出的具有反应性官能基团的聚合性基团。

[0100] 另外，前述通式(6)中，$R^{D'}$ 的具有反应性基团的不饱和聚合性化合物，优 选是在分子中以直接键结或经由连接基的方式含有不饱和基团以及反应性官 能基团的不饱和聚合性化合物，所述不饱和基团是从丙烯酰基、甲基丙烯酰 基、炔基、苯乙烯基、茚基、烯基、环烯基、降冰片基、共轭或非共轭的二 烯基、以及乙烯基醚基中的任意一种之中选出且可含有碳数1～10的直链、支化或环状的取代基，所述取代基含有杂原子，所述反应性官能基团是从羟 基、氨基、羟羰基、醛基、酰卤基(酰氯化物基、酰溴化物基、酰碘化物基等)、酯基、卤甲酸酯基(氯甲酸酯基、溴甲酸酯基等)、卤烷基(氯烷基、溴烷基、碘烷基等)、异氰酸基、异硫氰酸基、烯酮基、磷酸基、环氧基、氮丙啶基、甲苯磺酰基、甲磺酰基、三氟甲磺酰基、溴烷、碘烷、卤芳基(氯芳基、溴芳 基、碘芳基等)、以及硝芳基中的任意一种之中选出，可使用适当合成的化合 物，且也可使用市售物。该市售物可举例如：东京化成股份有限公司制的甲 基丙烯酸、甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、丙烯酰氯、氯 甲基苯乙烯、4-乙烯基苯甲酸、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、2-溴 苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-氯甲基苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、4-氯 甲基苯乙烯、2-溴甲基苯乙烯、3-溴甲基苯乙烯、4-溴甲基苯乙烯、1,3-丁二 烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,3-庚二 烯、1,4-庚二烯、1,5-庚二烯、1,6-庚二烯、3-丁炔-1-醇、4-戊炔-1-醇、5-己炔 -1-醇、9-癸炔-1-醇、10-十一烯-1-醇、丙炔酸、5-己炔酸；或大阪有机合成工业股份有限公司制的丙烯酸2-羟基丙酯(商品名HPA)、丙烯酸4-羟基丁酯(商 品名4-HBA)，

其中，尤其优选是丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯。

[0101] 在使上述通式(4)所示的化合物与上述通式(5)所示的化合物或上述通式(6)所示的化合物进行反应时，能够使用催化剂。这样的催化剂优选是路易斯酸或叔有机碱，所述路易斯酸是从1种以上的无机或有机的锡络合物、钛络合物、铁络合物、铜络合物、锌络合物、铝络合物、锆络合物、钇络合物、钪络合物、铟络合物、镧络合物、铈络合物、钐络合物、铕络合物以及硅络合物中的任意一种之中选出，且相对于上述通式(4)所示的化合物，该催化剂的使用量优选是0.001～0.500mol％。

[0102] 无机或有机的锡化合物可举例如：二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、邻苯二甲酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、双(2-乙基己酸)二丁基锡、双(马来酸甲酯)二丁基锡、双(马来酸乙酯)二丁基锡、双(马来酸丁酯)二丁基锡、双(马来酸辛酯)二丁基锡、双(马来酸十三烷酯)二丁基锡、双(马来酸苯甲酯)二丁基锡、二乙酸二丁基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二丁基锡、双(巯基乙酸2-乙基己酯)二丁基锡、双(马来酸乙酯)二辛基锡、双(马来酸辛酯)二辛基锡、二甲氧基二丁基锡、双(壬基苯氧基)二丁基锡、氧化二丁烯基锡、氧化二丁基锡、双(乙酰丙酮)二丁基锡、双(乙酰乙酸乙酯)二丁基锡、氧化二丁基锡与硅酸酯化合物的反应物、氧化二丁基锡与邻苯二甲酸酯化合物的反应物等。

[0103] 无机或有机的钛络合物催化剂可举例如：四丁氧基钛、四丙氧基钛、四异丙氧基钛、四(乙酰丙酮)钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、二异丙氧基双(乙酸乙酯)钛；或使酒石酸等二醇与氯化钛等进行反应而成的错合物等。

[0104] 无机或有机的铁络合物催化剂可举例如：氯化铁、溴化铁、乙酰丙酮铁、三氟甲磺酸铁、乙酸铁、吡啶铁络合物、联吡啶铁络合物、三联吡啶铁络合物、铁钳(iron pincer)络合物、亚胺铁络合物、水杨醛乙二胺铁(iron salen)络合物、四亚甲基二胺铁络合物、乙二胺铁络合物、麻黄素铁络合物、羰基铁络合物、二烯基铁络合物、二茂铁络合物等。

[0105] 无机或有机的铜络合物催化剂可举例如：氯化铜、溴化铜、乙酰丙酮铜、三氟甲磺酸铜、乙酸铜、吡啶铜络合物、联吡啶铜络合物、铜钳络合物、亚胺铜络合物、水杨醛乙二胺铜络合物、四亚甲基二胺铜络合物、乙二胺铜络合物、麻黄素铜络合物、羰基铜络合物、二烯基铜络合物等。

[0106] 无机或有机的锌络合物催化剂可举例如：氯化锌、溴化锌、氯化锌、溴化锌、乙酰丙酮锌、三氟甲磺酸锌、乙酸锌、吡啶锌络合物、联吡啶锌络合物、三联吡啶锌络合物、锌钳络合物、亚胺锌络合物、水杨醛乙二胺锌络合物、四亚甲基二胺锌络合物、乙二胺锌络合物、麻黄素锌络合物、羰基锌络合物、二烯基锌络合物等。

[0107] 无机或有机的铝络合物催化剂可举例如：氯化铝、溴化铝、乙酰丙酮铝、三氟甲磺酸铝、乙酸铝、吡啶铝络合物、联吡啶铝络合物、铝钳络合物、亚胺铝络合物、水杨醛乙二胺铝络合物、四亚甲基二胺铝络合物、乙二胺铝络合物、麻黄素铝络合物；将水添加至三甲基铝调制的甲基铝氧烷(通称MAO)等。

[0108] 无机或有机的锆络合物催化剂可举例如：氯化锆、溴化锆、乙酰丙酮锆、三氟甲磺酸锆、乙酸锆、吡啶锆络合物、联吡啶锆络合物、三联吡啶锆络合物、锆钳络合物、亚胺锆络合物、水杨醛乙二胺锆络合物、四亚甲基二胺锆络合物、乙二胺锆络合物、麻黄素锆络合物、羰基锆络合物、二烯基锆络合物、二氯二茂锆络合物等。

[0109] 无机或有机的钇络合物催化剂可举例如：氯化钇、溴化钇、乙酰丙酮钇、三氟甲磺

酸钇、乙酸钇、吡啶钇络合物、联吡啶钇络合物、钇钳络合物、亚 胺钇络合物、水杨醛乙二胺钇络合物、四亚甲基二胺钇络合物、乙二胺钇络 合物、麻黄素钇络合物、羰基钇络合物、二烯基钇络合物等。

[0110] 无机或有机的钪络合物催化剂可举例如:氯化钪、溴化钪、乙酰丙酮钪、 碳酸钪、三氟甲磺酸钪、乙酸钪、吡啶钪络合物、联吡啶钪络合物、三联吡 啶钪络合物、钪钳络合物、亚胺钪络合物、水杨醛乙二胺钪络合物、四亚甲 基二胺钪络合物、乙二胺钪络合物、麻黄素钪络合物、羰基钪络合物、二烯 基钪络合物等。

[0111] 无机或有机的铟络合物催化剂可举例如:氯化铟、溴化铟、乙酰丙酮铟、 三氟甲磺酸铟、乙酸铟、吡啶铟络合物、联吡啶铟络合物、铟钳络合物、亚 胺铟络合物、水杨醛乙二胺铟络合物、四亚甲基二胺铟络 合物、乙二胺铟络合物、麻黄素铟络合物、羰基铟络合物等。

[0112] 无机或有机的镧络合物催化剂可举例如:氯化镧、溴化镧、乙酰丙酮镧、 三氟甲磺酸镧、乙酸镧、吡啶镧络合物、联吡啶镧络合物、三联吡啶镧络合 物、镧钳络合物、亚胺镧络合物、水杨醛乙二胺镧络合物、四亚甲基二胺镧 络合物、乙二胺镧络合物、麻黄素镧络合物、羰基镧络合物、二烯基镧络合 物等。

[0113] 无机或有机的铈络合物催化剂可举例如:氯化铈、溴化铈、碳酸铈、乙 酰丙酮铈、三氟甲磺酸铈、乙酸铈、吡啶铈络合物、联吡啶铈络合物、三联 吡啶铈络合物、铈钳络合物、亚胺铈络合物、水杨醛乙二胺铈络合物、四亚 甲基二胺铈络合物、乙二胺铈络合物、麻黄素铈络合物、羰基铈络合物、二 烯基铈络合物等。

[0114] 无机或有机的钐络合物催化剂可举例如:氯化钐、溴化钐、碘化钐碳酸 铈、乙酰丙酮钐、三氟甲磺酸钐、乙酸钐、吡啶钐络合物、联吡啶钐络合物、 三联吡啶钐络合物、钐钳络合物、亚胺钐络合物、水杨醛乙二胺钐络合物、 四亚甲基二胺钐络合物、乙二胺钐络合物、麻黄素钐络合物、羰基钐络合物、 二烯基钐络合物等。

[0115] 无机或有机的铕络合物催化剂可举例如:氯化铕、溴化铕、碘化铕碳酸 铈、乙酰丙酮铕、三氟甲磺酸铕、乙酸铕、吡啶铕络合物、联吡啶铕络合物、 三联吡啶铕络合物、铕钳络合物、亚胺铕络合物、水杨醛乙二胺铕络合物、 四亚甲基二胺铕络合物、乙二胺铕络合物、麻黄素铕络合物、羰基铕络合物、 二烯基铕络合物等。

[0116] 无机或有机的硅络合物催化剂可举例如:氯化硅、溴化硅、碳酸硅、乙 酰丙酮硅、三氟甲磺酸硅、乙酸硅、吡啶硅络合物、联吡啶硅络合物、三联 吡啶硅络合物、硅钳络合物、亚胺硅络合物、水杨醛乙二胺硅络合物、四亚 甲基二胺硅络合物、乙二胺硅络合物、麻黄素硅络合物、羰基硅络合物、二 烯基硅络合物等。硅络合物可举例如:三氟甲磺酸硅三甲基硅烷酯。

[0117] 另外,叔有机碱可举例如:三甲胺、三乙胺(Et_3N)、二异丙基乙基胺(DIPEA)、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚烷、三正辛胺、N-甲基吡咯烷、N- 甲基哌啶、N-甲基吗啉(NMO)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)、N-甲基咪 唑(NMI)、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、1,3,5- 三甲基吡啶、N,N-二甲胺基吡啶(DMAP)、吡嗪、喹啉、1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7- 十一烯(DBU)、1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷(DABCO)等。这个反应中,较优选 是四异丙氧基钛、二月桂酸二丁基锡、乙酰丙酮铁、Et_3N,上述中,最优选是乙酰丙酮铁。

[0118] 相对于前述通式(4)所示的化合物,上述催化剂的催化剂量优选是0.001～

0.500mol%，较优选是0.005～0.050mol%。如果上述催化剂的催化剂量0.001 mol%以上，反应容易进行，如果上述催化剂的催化剂量0.500mol%以下，反应系统着色的情况较少，所以优选。另外，如果考虑到毒性和反应性，最 优选是0.005～0.01mol%的范围。

[0119] 上述反应中，可不使用溶剂，也可使用溶剂，当使用溶剂时，所使用的 溶剂优选是非质子性溶剂并且可单独使用或混合使用，优选是从以下的化合 物之中选出：取代或无取代的碳数6～12的芳香族烃化合物，其包含碳数是 从1～6个之中选出的烃基；取代或无取代的碳数5～12的饱和脂环式烃化合 物，其包含直链、支化或环状的碳数是从1～6个之中选出的烃基；直链、支 化或环状的酰胺化合物，其氮上可被直链、支化或环状的碳数是1～8个的烃 类取代；包含1个或2个氧且直链、支化或环状的醚化合物，其氧原子可分 别独立地被直链、支化或环状的碳数是1～8个的饱和或不饱和的烃类取代； 碳数1～6的直链、支化或环状的烷基腈；碳数1～10的直链、支化、环状且 饱和或不饱和的卤化烃化合物。

[0120] 这样的溶剂是从以下的化合物之中选出，例如：甲苯、邻二甲苯、间二 甲苯、对二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、乙苯、正丙苯、 异丙苯、正丁苯、异丁苯、仲丁苯、叔丁苯、正戊苯、异戊苯、仲戊苯、叔 戊苯、正己苯、异己苯、仲己苯、叔己苯、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛 烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、正丁基环己烷、异丁基环己烷、 仲丁基环己烷、叔丁基环己烷、正戊基环己烷、异戊基环己烷、仲戊基环己 烷、叔戊基环己烷、正己基环己烷、异己基环己烷、仲己基环己烷、叔己基 环己烷、柠檬烯、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基甲乙酰胺(DMAc)、 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMI)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四 氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、二甲基亚砜(DMSO)、二乙醚、叔丁基甲基醚(TBME)、 二丁醚、环戊基甲基醚(CPME)、二苯醚、四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、 1,4-二恶烷(1,4-dioxane)、2-甲基四氢呋喃、2-乙基四氢呋喃、乙腈、丙腈、丁 腈、苯甲腈、α,α,α-三氟甲基苯、氯苯、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷，较 优选是甲苯、乙苯、甲基环己烷、乙基环己烷，最优选是甲苯、或不使用溶 剂。

[0121] II)将硅氧烷链导入至前述通式(3)所示的中间体中的工序

[0122] 本发明的HB硅酮中所含的前述通式(1)所示的化合物，优选是通过下述 方式获得：使前述通式(2)所示的化合物($R^{A'}$)与由上述方法所得的前述通式(3) 所示的中间体进行氢化硅烷化反应。

[0123] 上述通式(2)所示的化合物的$R^{A'}$，只要是分子中具有1个反应性氢基的 硅氧烷(H-硅氧烷)，就没有特别的限定，其结构可以是直链、支化或环状中 的任意一种。

[0124] 上述氢化硅烷化反应中，优选是使用适量的H-硅氧烷，相对于前述通式 (3)所示的中间体的1个末端烯基，较优选是使用0.90～1.00mol当量的H-硅 氧烷，更优选是使用0.95～1.00mol当量的H-硅氧烷。本发明中，因为能够 抑制氢化硅烷化反应中的烯烃的内部重排体，所以容易调整H-硅氧烷的使用 量，尤其是容易减少H-硅氧烷的使用量，而即便是像上述这样的H-硅氧烷的 量，仍然能够发挥充分的效果。

[0125] 另外，上述氢化硅烷化反应中，催化剂可单独使用或用溶剂等稀释使用， 优选是过渡金属催化剂，较优选是铂催化剂。这样的铂催化剂，优选是从氯 铂酸六水合物[斯皮尔(Speier)催化剂]、卡斯特(Karstedt)催化剂($Pt_2[[(CH_2=CH)(CH_3)_2Si]_2O]_3$)、阿什比(Ashby)催化剂($Pt_4[(CH_2=CH)Si(CH_3)O]_4$)、拉莫若 (Lamoreaux)催化剂(Pt-辛醛/辛醇络合物)之中选出，如果考虑到取得容易度以 及反应性，最优选的催化剂是卡斯特催化剂或

阿什比催化剂。

[0126] 上述氢化硅烷化反应中，可不使用溶剂，也可使用溶剂，当使用溶剂时，优选是从以下的化合物之中选出：取代或无取代的碳数6～12的芳香族烃化合物，其包含碳数是从1～6个之中选出的烃基；取代或无取代的碳数5～12的饱和脂环式烃化合物，其包含直链、支化或环状的碳数是从1～6个之中选出的烃基；直链、支化或环状的酰胺化合物，其氮上可被直链、支化或环状的碳数是1～8个的烃类所取代；包含1～3个氧且直链、支化或环状的醚化合物，其氧原子可分别独立地被直链、支化或环状的碳数是1～8个的饱和或不饱和的烃类所取代；碳数1～7的直链、支化或环状的酮化合物，其可被氧原子所取代；碳数1～6的直链、支化或环状的烷基腈；碳数1～10的直链、支化、环状且饱和或不饱和的卤化烃化合物；直链或支化的烃类且碳数是从1～6之中选出的醇类化合物。

[0127] 这样的溶剂是从以下的化合物之中选出，例如：甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、乙苯、正丙苯、异丙苯、正丁苯、异丁苯、仲丁苯、叔丁苯、正戊苯、异戊苯、仲戊苯、叔戊苯、正己苯、异己苯、仲己苯、叔己苯、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、正丁基环己烷、异丁基环己烷、仲丁基环己烷、叔丁基环己烷、正戊基环己烷、异戊基环己烷、仲戊基环己烷、叔戊基环己烷、正己基环己烷、异己基环己烷、仲己基环己烷、叔己基环己烷、柠檬烯、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基甲乙酰胺(DMAc)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMI)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、二乙醚、叔丁基甲基醚(TBME)、二丁醚、环戊基甲基醚(CPME)、二苯醚、二甲氧基甲烷(DMM)、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、二恶烷、2-甲基四氢呋喃、2-乙基四氢呋喃、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、环戊酮、环己酮、环庚酮、乙腈、丙腈、丁腈、α,α,α-三氟甲基苯、氯苯、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇(IPA)、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-二羟基丙烷、2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇，较优选是不使用溶剂、或甲苯、乙苯、甲基环己烷、乙基环己烷、乙醇、IPA。

[0128] 而且，当将前述通式(1)中的R^B中的R^{b2}设为碳数1～10的烃基时，可通过取代反应，来将上述工序中获得的HB硅酮的R^B中的氢原子取代成上述烃基。进行这样的反应，就能够调整HB硅酮的柔软性。

[0129] 以上述方式进行而获得的HB硅酮，能够制作成一种硅酮改性组合物，其包含均聚物、或与其它聚合性化合物形成的共聚物。其它聚合性化合物，没有特别的限定，能够根据后述的用途使用适当的化合物。

[0130] 这样的硅酮改性组合物，能够适合作为涂料、眼用组件组合物、或化妆材料组合物使用。其中，涂料可举例如：防污性涂料用的涂料、电子材料用透明涂料用的涂料，化妆材料用组合物可举例如：护肤用的涂料、毛发用的涂料、止汗剂用的涂料、除臭剂用的涂料、彩妆用的涂料、或抗紫外线用的涂料。

[0131] 实施例

[0132] 以下列举合成例、实施例来说明本发明，但本发明并不受这些实施例限制，也能够适当加入变更而实施，这些都包含在本发明的技术范围内。

[0133] 而且，本实施例中，分子结构主要是利用核磁共振分光法(^{1}H-NMR、^{13}C-NMR)以及

红外线分光法(IR)进行测定,分子量分布是进行凝胶渗透色谱 法(以下简称为GPC)测定,利用四氢呋喃(THF)溶液进行测定。

[0134] 合成例1

[0135] [[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH的合成

[0136] [[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH是像上述这样以2阶段合成。首先,作为第1阶段,在安装了温度计、搅拌装置、氮气导入管的三颈烧瓶 中,加入3-丁烯-1-醇(3.5mol)、氢氧化钾(3.2mol)以及溴化四丁铵(0.2mol), 并在室温搅拌后,以使内部温度维持45℃的方式在其中滴入装在滴液漏斗中 的表氯醇(1.0mol)。滴入后,使用油浴在60℃加热搅拌,在来自缩水甘油醚 的^{1}H-NMR的信号消失后,用4M盐酸进行中和,并进行水洗净、饱和食盐水处理、硫酸钠十水合物处理、过滤处理后,在减压下将原料的醇类过滤去 除,并将残渣蒸馏(130℃/600Pa),而获得淡黄色透明油状的产物。分光学的 数据如下所述,能够以产率82%合成[[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOH(GDBE)。

[0137] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ2.34(tq,J=1.2,6.7Hz,4H), 3.48(dd,J=9.8,6.3Hz,4H),3.53(dd,J=6.8,1.6Hz,4H), 3.94(ddd,J=11.6,6.2,3.8Hz,1H),5.04(dq,J=9.1,1.6Hz, 2H),5.09(dq,J=17.2,1.7Hz,2H),5.81(ddd,J=17.2, 9.1,6.7Hz,2H).

[0138] ^{13}C-NMR(100MHz,$CDCl_3$)δ34.14(CH_2×2),69.50(CH), 70.82(CH_2×2),71.94(CH_2×2),78.80(CH×2),116.56(CH_2= CH×2),135.16(CH_2=CH×2).

[0139] IR(NaCl)ν914,995,1023,1112,1382,2864,3077, 3442.

[0140] 然后,作为第2阶段,以从所得的GDBE制造[[CH_2= CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH的方法,在安装了温度计、搅拌装置、氮 气导入管的三颈烧瓶中,加入[[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOH(3.5mol当量)、氢氧化钾(3.2mol当量)以及溴化四丁铵(0.2mol),并在室温搅拌后,以使内 部温度不超过45℃的方式在其中滴入表氯醇(1.0mol当量)。然后,使用油浴 在60℃加热搅拌后,用4M盐酸进行中和,并进行水洗净、饱和食盐水处理、 硫酸钠十水合物处理、过滤处理后,在减压下(130℃/600Pa)将[[CH_2= CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH蒸馏去除,而获得无色透明油状的产物。分光学的数据如下所述,以产率79%合成[[CH_2= CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH。

[0141] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ2.35(tq,J=1.3,6.7Hz,8H), 3.42-3.84(m,24H),3.93(ddd,J=11.6,6.1,3.7Hz,1H), 5.03(dq,J=9.0,1.6Hz,4H),5.09(dq,J=17.3,1.3Hz,4H), 5.83(ddd,J=17.3,9.0,6.7Hz,4H).

[0142] ^{13}C-NMR(100MHz,$CDCl_3$)δ34.16(CH_2×4),69.51(CH), 70.80(CH_2×4),71.95(CH_2×4),78.68(CH×2),116.56(CH_2= CH×4),135.20(CH_2=CH×2).

[0143] IR(NaCl)ν915,997,1021,1112,1383,2865,3076, 3441.

[0144] 合成例2

[0145] [[CH_2=C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH(GDiPE)的合成

[0146] 除了将合成例1的第1阶段的3-丁烯-1-醇变更为3-甲基-3-丁烯-1-醇(异 戊二烯醇)以外,其余是以与合成例1相同的方法获得淡黄色透明油状的产物。分光学的数据如下所述,能够以产率80%合成[CH_2= C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOH(GDiPE)。

[0147] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ2.34(tq,J=1.2,6.7Hz,4H), 3.48(dd,J=9.8,6.3Hz,4H),3.53(dd,J=6.8,1.6Hz,4H), 3.94(ddd,J=11.6,6.2,3.8Hz,1H),5.04(dq,J=9.1,

1.6Hz，2H)，5.09(dq，J＝17.2，1.7Hz，2H)，5.81(ddd，J＝17.2，9.1，6.7Hz，2H)。

[0148] ^{13}C-NMR(100MHz，$CDCl_3$)δ34.14(CH_2×2)，69.50(CH)，70.82(CH_2×2)，71.94(CH_2×2)，78.80(CH×2)，116.56(CH_2＝CH×2)，135.16(CH_2＝CH×2)。

[0149] IR(NaCl)ν914，995，1023，1112，1382，2864，3077，3442。

[0150] 然后，作为第2阶段，除了将合成例1的GDBE变更为上述合成例2中所得的GDiPE以外，其余以同样的方法获得无色透明油状的产物。分光学的数据如下所述，以产率78％合成[[CH_2＝C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH。

[0151] ^{1}H-NMR(400MHz，$CDCl_3$)δ1.71(s，6H)，2.35(tq，J＝1.3，6.7Hz，8H)，3.42-3.84(m，24H)，3.93(ddd，J＝11.6，6.1，3.7Hz，1H)，4.87(s，4H)，4.93(s，4H)。

[0152] ^{13}C-NMR(100MHz，$CDCl_3$)δ34.16(CH_2×4)，69.51(CH)，70.80(CH_2×4)，71.95(CH_2×4)，78.68(CH×2)，116.56(CH_2＝CH×4)，135.20(CH_2＝CH×2)。

[0153] IR(NaCl)ν915，997，1021，1112，1383，2865，3076，3441。

[0154] 合成例3

[0155] 在安装了温度计、磁力搅拌棒、氮气导入管的100mL三颈烧瓶中，加入上述合成例1中合成的[[CH_2＝CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH 20.0g(43.8 mol)、同仁化学研究所股份有限公司制的乙酰丙酮铁[Fe(acac)$_3$]催化剂0.79 mg(0.005mol％)、二丁基羟基甲苯(BHT)2.70mg(100ppm)，并一边搅拌一边加热至40℃。以使内部温度不超过45℃的方式在其中滴入装在滴液漏斗中的Karenz MOI 7.14g(46.0mol)。维持这个温度搅拌30分钟后，利用^{1}H-NMR得到的来自胺甲酸酯的信号(5.00ppm)以氢比产生1H分后，使反应温度回到室温，加入活性炭81mg(0.3wt％)，并在室温搅拌1小时。然后，将活性炭过滤去除后，在减压下将少量过剩的Karenz MOI蒸馏去除(90～100℃/＜1 KPa)，而获得淡黄色透明油状的产物。所得的产物的分光学的数据如下所述，以产率89％获得[[CH_2＝CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOC(＝O)NH(CH_2)$_2$OC(＝O)C(CH_3)＝CH_2。

[0156] ^{1}H-NMR(400MHz，$CDCl_3$)δ1.95(t，J＝1.2Hz，3H)，2.31(dt，J＝6.7，1.3Hz.8H)，3.42-3.84(m，24H)，4.21(t，J＝5.3Hz，2H)，5.49-5.51(m，10H)，5.59(t，J＝1.2Hz，1H)，5.80(ddt，J＝17.0，10.3，6.7Hz，4H)，6.11(s，1H)。

[0157] ^{13}C-NMR(75MHz，$CDCl_3$)δ34.15(CH_2×4)，40.66(CH_2)，69.50(CH)，70.84(CH_2×2)，70.87(CH_2×4)，71.68(CH_2)，71.96(CH_2×4)，78.67(CH×2)，116.55(CH_2＝CH×4)，125.28(CH_2＝C(CH_3))，135.25(CH_2＝CH×4)，135.99(CH_2＝C(CH_3))，155.72(C＝O)，166.63(C＝O)。

[0158] IR(NaCl)ν798，840，1033，1160，1259，1725，2926，2959，3356。

[0159] 合成例4

[0160] 除了将上述合成例3的[[CH_2＝CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH变更为上述合成例2中合成的[[CH_2＝C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH以外，其余在与合成例3相同的条件下进行反应，而获得淡黄色透明油状的产物。所得的产物的分光学的数据如下所述，以产率82％获得[[CH_2＝C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(＝O)NH(CH_2)$_2$OC(＝O)C(CH_3)＝CH_2。

[0161] ^{1}H-NMR(400MHz，$CDCl_3$)δ1.72(s，12H)，1.95(t，J＝1.2Hz，3H)，2.31(dt，J＝6.7，1.3Hz.8H)，3.42-3.84(m，24H)，4.21(t，J＝5.3Hz，2H)，4.87(s，4H)，4.94(s、4H)，5.49-5.51(m，6H)，5.59(t，J＝1.2Hz，1H)，6.11(s，1H)。

[0162] ^{13}C-NMR(75MHz,$CDCl_3$)δ34.15(CH_2×4),40.66(CH_2), 69.50(CH),70.84(CH_2×2), 70.87(CH_2×4),71.68(CH_2),71.96 (CH_2×4),78.67(CH×2),116.55(CH_2=CH×4),125.28(CH_2=C(CH_3)),135.25(CH_2=CH×4),135.99(CH_2=C(CH_3)), 155.72(C=O),166.63(C=O).

[0163] IR(NaCl)ν798,840,1033,1160,1259,1725,2926, 2959,3356.

[0164] 合成例5

[0165] 除了将合成例3的[[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH变更为上述 合成例2中合成的[[CH_2=CHCH_2OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH(GDAE)以外,其余 以与合成例3相同的摩尔比和操作顺序获得淡黄色透明油状的产物。所得的 产物的分光学的数据如下所述,以产率92%获得[[CH_2= CHCH_2OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2。

[0166] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ1.95(t,J=1.2Hz,3H), 3.40-3.85(m,24H),4.21(t,J=5.4Hz,2H),5.49-5.52(m, 10H),5.60(t,J=1.4Hz,1H),5.85(ddt,J=17.0,10.3, 6.7Hz,4H),6.10(s,1H).

[0167] ^{13}C-NMR(75MHz,$CDCl_3$)δ40.70(CH_2),69.53(CH), 70.84(CH_2×2),70.91(CH_2×4), 71.67(CH_2),71.95(CH_2×4), 78.68(CH×2),116.33(CH_2=CH×4),125.30(CH_2=C(CH_3)), 135.21(CH_2=CH×4),136.00(CH_2=C(CH_3)),155.73(C=O), 166.64(C=O).

[0168] IR(NaCl)ν797,843,1034,1163,1261,1726,2931, 2966,3433.

[0169] 实施例1

[0170] 在安装了温度计、磁力搅拌棒、氮气导入管的100mL 3口烧瓶中,加入 合成例3中合成的[[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(= O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2 18.3g(29.9mmol)、BHT 7.91mg(100ppm)、甲苯23.6g(30wt%),并将装有1-丁基-9-氢-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧 烷45.0g(109mmol)的滴液漏斗安装在烧瓶后,一边搅拌一边升温至60℃。使用微量注射器在其中加入卡斯特催化剂(Pt_2[[(CH_2=CH)(CH_3)$_2$Si]$_2$O]$_3$)的0.5 wt%甲苯溶液47.4mg(3ppm),维持这个温度搅拌10分钟后,以使内部温度 不超过65℃的方式滴入H-硅氧烷,在停止放热后测定^{1}H-NMR后,结果确认 烯烃的信号消失。然后,使反应温度回到室温,加入活性炭0.24g(0.3wt%), 并在室温搅拌1小时后,将活性炭过滤去除后,在减压下将甲苯蒸馏去除(100 ℃/<1KPa),而获得淡黄色透明油状的产物。所得的产物的分光学的数据如 下所述,分子量分布Mw/Mn=1.03,以产率90%获得 [[Bu[Si(CH_3)$_2$O]$_4$Si(CH_3)$_2$(CH_2)$_4$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(= O)C(CH_3)=CH_2。

[0171] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ0.03-0.08(m,160H),0.48-0.58 (m,16H),0.88(t,J=7.1Hz,12H),1.24-1.42(m,24H), 1.57(quin.,J=7.0Hz,8H),1.94(s,3H),3.30-3.84(m,24H),4.21(t,J=5.2Hz,2H),4.88-5.08(m,2H),5.58 (t,J=1.5Hz,1H),6.11(s,1H).

[0172] ^{13}C-NMR(100MHz,$CDCl_3$)δ0.03(CH_3×16),0.62(CH_3×8), 0.79(CH_3×16),13.40(CH_2×4),17.77(CH_2×4),17.81(CH_2×4), 19.50(CH_2×4),25.31(CH_2×4),26.01(CH_2×4),33.05(CH_2×4), 40.61(CH_2),69.54(CH),70.81(CH_2×2),71.71(CH_2),71.93 (CH_2×4),78.71(CH×2),125.33(CH_2=C(CH_3)),135.96(CH_2=C(CH_3)),155.71(C=O),166.71(C=O).

[0173] IR(NaCl)ν797,839,1031,1159,1261,1728,2924, 2959,3353.

[0174] 实施例2

[0175] 除了将实施例1中的1-丁基-9-氢-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷变更为2-氢-1,1,1,2,3,3,3-七甲基三硅氧烷以外,其余以与实施例1相同的摩尔比 和操作顺序获得淡黄色透明油状的产物。所得的产物的分光学的数据如下所 述,分子量分布Mw/Mn=1.05,以产率92%获得 [[[Si(CH3)3O]2Si(CH3)(CH2)4OCH2]2CHOCH2]2CHOC(=O)NH(CH2)2OC(= O)C(CH3)=CH2。

[0176] 1H-NMR(400MHz,CDCl3)δ-0.02(s,12H),0.04-0.15(m, 72H),0.35-0.50(m,8H),1.45-1.65(m,8H),1.92(s,3H), 3.30-3.85(m,24H),4.22(t,J=5.2Hz,2H),4.90-5.10(m,2H),5.59(t,J=1.5Hz,1H),6.10(s,1H).

[0177] 13C-NMR(100MHz,CDCl3)δ-0.56(CH3×4),1.53(CH3×24), 13.30(CH2×4),17.89(CH3),23.01(CH2×4),40.59(CH2), 69.56(CH),70.82(CH2×2),71.72(CH2),71.95(CH2×4),78.69 (CH×2),125.35(CH2=C(CH3)),135.98(CH2=C(CH3)), 155.73(C=O),166.68(C=O).

[0178] IR(NaCl)v798,841,1033,1161,1259,1726,2925, 2962,3356.

[0179] 实施例3

[0180] 除了将实施例1中的[[CH2=CH(CH2)2OCH2]2CHOCH2]2CHOC(= O)NH(CH2)2OC(=O)C(CH3)=CH2(合成例3)变更为合成例4中获得的[[CH2=C(CH3)(CH2)2OCH2]2CHOCH2]2CHOC(=O)NH(CH2)2OC(=O)C(CH3)=CH2以外,其余以与实施例1相同的摩尔比和操作顺序获得淡黄色透明油状的产 物。所得的产物的分光学的数据如下所述,分子量分布Mw/Mn=1.03,以产率90%获得[[Bu[Si(CH3)2O]4Si(CH3)2CH2CH(CH3)(CH2)2 OCH2]2CHOCH2]2CHOC(=O)NH(CH2)2OC(=O)C(CH3)=CH2。

[0181] 1H-NMR(400MHz,CDCl3)δ0.03-0.08(m,160H),0.44-0.58 (m,16H),0.65(q,J=14.7,4.9Hz,8H),0.88(t,J =7.1Hz,12H),0.94(D,J=6.6Hz,12H),1.24-1.42(m, 20H),1.57(quin.,J=7.0Hz,8H),1.94(s,3H),3.30-3.84 (m,24H),4.21(t,J=5.2Hz,2H),4.88-5.08(m,2H), 5.58(t,J=1.5Hz,1H),6.11(s,1H).

[0182] 13C-NMR(100MHz,CDCl3)δ0.03(CH3×16),0.62(CH3×8), 0.79(CH3×16),11.90(CH3×4),17.77(CH2×4),17.81(CH2×4), 19.50(CH2×4),25.31(CH×4),26.01(CH2×4),33.05(CH2×4), 40.61(CH2),69.54(CH),70.81(CH2×2),71.71(CH2),71.93 (CH2×4),78.71(CH×2),125.33(CH2=C(CH3)),135.96(CH2=C(CH3)),155.71(C=O),166.71(C=O).

[0183] IR(NaCl)v797,839,1031,1159,1261,1728,2924, 2959,3353.

[0184] 实施例4

[0185] 除了将实施例1中的[[CH2=CH(CH2)2OCH2]2CHOCH2]2CHOC(= O)NH(CH2)2OC(=O)C(CH3)=CH2(合成例3)变更为合成例5中获得的[[CH2=CHCH2OCH2]2CHOCH2]2CHOC(=O)NH(CH2)2OC(=O)C(CH3)=CH2以外, 其余以与实施例1相同的摩尔比和操作顺序获得淡黄色透明油状的产物。所 得的产物的分光学的数据如下所述,以产率80%获得 [[Bu[Si(CH3)2O]4Si(CH3)2(CH2)3OCH2]2CHOCH2]2CHOC(=O)NH(CH2)2OC(= O)C(CH3)=CH2。

[0186] 1H-NMR(400MHz,CDCl3)δ0.02-0.10(m,120H),0.46-0.58 (m,16H),0.88(t,J=6.9Hz,12H),1.25-1.37(m,16H), 1.49-1.63(m,16H),1.94(s,3H),3.33-3.86(m,24H),4.21 (q,J=4.7Hz,2H),4.90-5.07(m,2H),5.59(t,J=1.5Hz, 1H),6.11(s,1H).

[0187] ^{13}C-NMR(75MHz,$CDCl_3$)δ0.00($CH_3\times16$),0.63($CH_3\times8$), 0.81($CH_3\times16$),13.43($CH_2\times4$),17.76($CH_2\times4$),19.51($CH_2\times4$), 25.33($CH_2\times4$),26.03($CH_2\times4$),33.09($CH_2\times4$),40.51(CH_2), 69.50(CH),70.83($CH_2\times2$),71.76(CH_2),71.89($CH_2\times4$),78.78 (CH×2),125.36(CH_2=C(CH_3)),135.91(CH_2=C(CH_3)), 155.77(C=O),166.73(C=O).

[0188] IR(NaCl)v798,840,1033,1160,1259,1725,2926, 2959,3356.

[0189] 实施例5

[0190] 使用合成例5中获得的[[CH_2=$CHCH_2OCH_2$]$_2$$CHOCH_2$]$_2$CHOC(= O)NH($CH_2$)$_2$OC(=O)C($CH_3$)=$CH_2$,并以与实施例2相同的摩尔比和操作顺 序获得淡黄色透明油状的产物。所得的产物的分光学的数据如下所述,分子 量分布Mw/Mn=1.06,以产率84%获得[[[Si(CH_3)$_3$O]$_2$Si(CH_3) (CH_2)$_3$$OCH_2$]$_2$$CHOCH_2$]$_2$CHOC(=O)NH($CH_2$)$_2$OC(=O)C($CH_3$)=$CH_2$。

[0191] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ0.01(s,12H),0.08(s,72H), 0.43(t,J=8.3Hz,8H), 1.44-1.65(m,16H),1.95(s,3H), 3.28-3.86(m,24H),4.22(q,J=5.0Hz,2H),4.90-5.08(m, 2H),5.59(t,J=1.5Hz,1H),6.11(s,1H).

[0192] ^{13}C-NMR(75MHz,$CDCl_3$)δ-0.73($CH_3\times4$),1.45($CH_3\times24$), 13.28($CH_2\times4$),17.83(CH_2),22.95($CH_2\times4$),39.85(CH_2), 63.28(CH),69.02($CH_2\times4$),71.67(CH_2),73.60(CH×2),73.68 ($CH_2\times4$),78.40($CH_2\times2$),125.13(CH_2=C(CH_3)),135.79(CH_2=C),155.61(C=O),166.46(C=O).

[0193] IR(NaCl)v914,995,1023,1112,1382,1724,2864, 3077,3442.

[0194] 实施例1～3的^{1}H-NMR、^{13}C-NMR和IR中显示了主产物也就是4支链 的硅酮,且因为有产生少量的副产物也就是双键发生内部重排的2支链以及 3支链的硅酮所以在NMR和IR中并没有全归属,实施例4以及5中,4支 链的硅酮不是主产物,但是NMR有读到归属。通过使用THF溶剂进行GPC 测定,来测定烯烃的内部重排体的量。结果是如表1所示。实施例4以及5使用烯丙基,虽然发生烯烃的内部重排,但是能够获得少量的能够导入4支 硅氧烷链的产物。另外,使用了3-丁烯基的实施例1以及2和使用了异戊二 烯基的实施例3中,能够以比实施例4以及5更高纯度,来以主产物的形式 制造导入了4支硅氧烷链的对称超支化化合物。

[0195] [表1]

[0196]

	硅氧烷链数				
	4支	3支	2支	1支	0支
实施例1	90	9	1	—	—
实施例2	89	14	2	—	—
实施例3	100	—	—	—	—
实施例4	5	44	36	14	1
实施例5	4	9	60	18	9

[0197] 以上述方式进行而获得的HB硅酮,虽然其结构是具有硅氧烷链的高度 支化结构,但是与先前相比,其支化骨架本身更具有柔软性并且聚合性官能 基团的反应性更良好。

[0198] 而且,本发明不受上述实施方式所限定。上述实施方式只是示例,只要 与本发明

的权利要求书中所记载的技术思想具有实质上相同的构成且产生相 同作用效果，无论是何种，都包含在本发明的技术范围内。

[0199] 工业实用性

[0200] 通过本发明，能够提供一种对称超支化型硅酮改性聚合性化合物、以及 其模块化制造方法，所述对称超支化型硅酮改性聚合性化合物，在涂料、眼 用组件组合物、和包含护肤、毛发用、止汗剂、除臭剂、彩妆、或抗紫外线 的化妆材料组合物等方面是有用的。