



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107365395 A

(43)申请公布日 2017. 11. 21

(21)申请号 201710333762.7

(22)申请日 2017.05.12

(30)优先权数据

2016-096464 2016.05.12 JP

(71)申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 萩原守

(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 章侃铨

(51) Int. Cl.

C08F 16/06(2006.01)

C08F 8/42(2006.01)

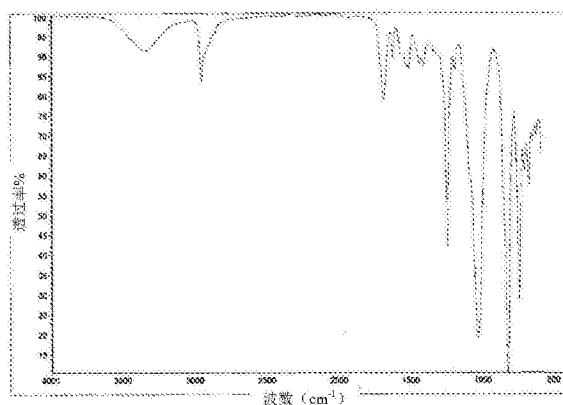
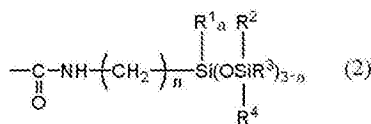
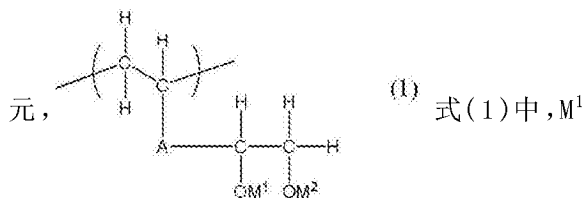
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物及其制造方法

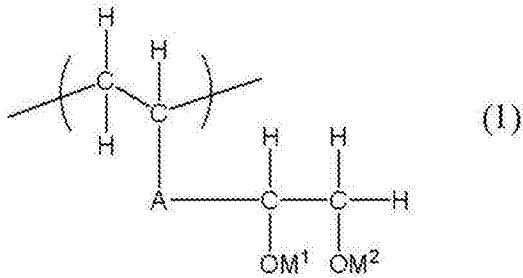
(57)摘要

本发明要解决的问题在于,提供一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,其具有皮膜形成性和透明性等一般特性,并且由于对有机溶剂的溶解性高,因此作为液状材料的操作性优异。本发明的技术方案是一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,其具有由下述通式(1)表示的结构单元,

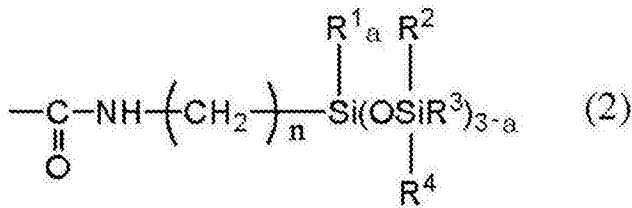


CN 107365395 A M<sup>2</sup>是氢原子、乙酰基、或由下述通式(2)表示的硅氧烷基, M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>中的至少一个是由下述通式(2)表示的硅氧烷基, A表示单键或連結基,

1. 一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物, 其特征在于, 具有由下述通式 (1) 表示的结构单元,

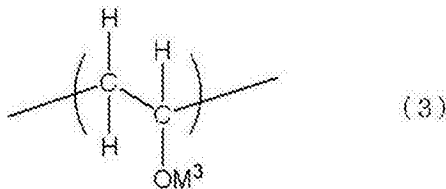


式 (1) 中,  $M^1$  和  $M^2$  是氢原子、乙酰基、或由下述通式 (2) 表示的硅氧烷基,  $M^1$  和  $M^2$  中的至少一个是由下述通式 (2) 表示的硅氧烷基,  $A$  表示单键或连结基,



式 (2) 中,  $R^1$  是碳数 1~6 的一价有机基团,  $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  各自为碳数 1~6 的一价有机基团或由  $-OSiR^5R^6R^7$  表示的硅氧基,  $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  各自为碳数 1~6 的一价有机基团,  $n$  是 1~10 的整数,  $a$  是 0~2 的整数。

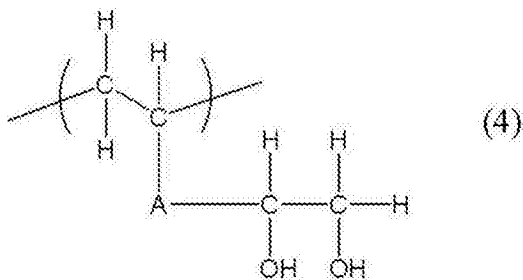
2. 如权利要求 1 所述的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物, 其中, 前述有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物进一步具有由下述通式 (3) 表示的结构单元, 利用凝胶渗透层析法测量出来的以聚苯乙烯换算而得的数均分子量即  $M_n$  为 5000~500000,



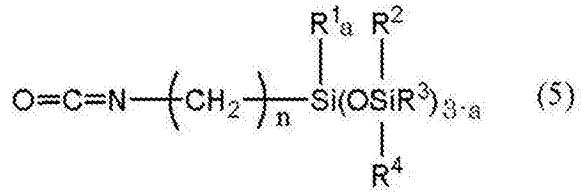
式 (3) 中,  $M^3$  是氢原子、乙酰基、或由前述通式 (2) 表示的硅氧烷基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物, 其中, 在所述通式 (2) 中,  $n$  为 3,  $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  为甲基,  $a$  为 0。

4. 一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法, 其特征在于, 使含有由下述通式 (4) 表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物与由下述通式 (5) 表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷反应,

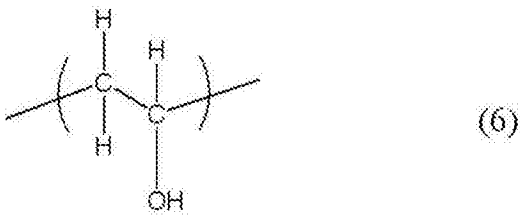


式(4)中,A表示单键或连结基,



式(5)中, $\text{R}^1$ 是碳数1~6的一价有机基团, $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 各自为碳数1~6的一价有机基团或由 $-\text{OSiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ 表示的硅氧基, $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及 $\text{R}^7$ 各自为碳数1~6的一价有机基团, $n$ 是1~10的整数, $a$ 是0~2的整数。

5.如权利要求4所述的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,其中,进一步使用含有由下述式(6)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物,来作为前述聚乙烯醇系树脂化合物,



6.如权利要求4或5所述的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,其中,使用异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯,来作为由前述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷。

## 有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,尤其涉及一种新颖的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚乙烯醇是一种热塑性高分子材料,其具有优异的阻气性和透明性。其玻璃转化温度是约80度而相对较低,加热成型性优异,因此广泛地被使用作为薄膜、薄片、容器等的原料。此外,将其覆盖在其他树脂薄膜和薄片上,用来改良耐油性和阻气性。但是,聚乙烯醇对于一般的有机溶剂的溶解性不足,有作为液状材料的操作性非常差的问题。此外,与用以赋予新功能的改性剂的反应也不足,难以对材料进行改性而用途有限。因此,期望一种聚乙烯醇,其保有聚乙烯醇特有的性质,并且溶剂溶解性被改善,作为液状材料的操作性非常好。

[0003] 为解决此问题为目的,专利文献1中提案了一种在支链具有烷氧基的聚合物。但是,能够改善溶解性的同时,键结于硅(Si)上的支链的烷氧基的水解性强,对于溶液稳定性产生其他问题。此外,完全未探讨对于安全性高的硅酮溶剂和脂肪族烃溶剂的溶解性。

[0004] 此外,专利文献2中提案了一种在支链具有直链硅氧烷的聚合物。此聚合物对于甲苯和二甲苯等芳香族烃溶剂、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲乙酮(MEK)等极性溶剂的溶解性提高,但对于安全性高的硅酮溶剂和脂肪族烃溶剂的溶解性差,未达到根本性地解决前述问题。

[0005] 此外,专利文献3中提供了一种取代甲硅烷基烷基氨基甲酸聚乙烯醇,作为兼具以下两种性质的材料:聚乙烯醇的造膜性、强韧性、优异的阻气性和透明性等一般特性;以及,如同具有分枝结构的硅酮般的对有机溶剂的高溶解性、作为液状材料的优异操作性。但是,一般的聚乙烯醇与硅酮改性剂的反应性低,要获得高改性率的取代甲硅烷基烷基氨基甲酸聚乙烯醇,必须使用过量的硅酮改性剂,制造成本变高,大多不合乎目的的使用用途。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特公平5-53838号公报;

[0009] 专利文献2:日本专利第3167892号公报;

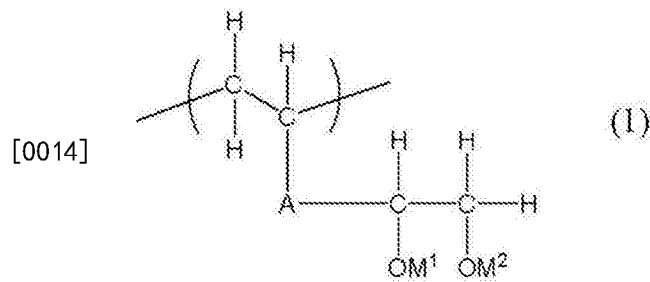
[0010] 专利文献3:日本特开2011-246642号公报。

### 发明内容

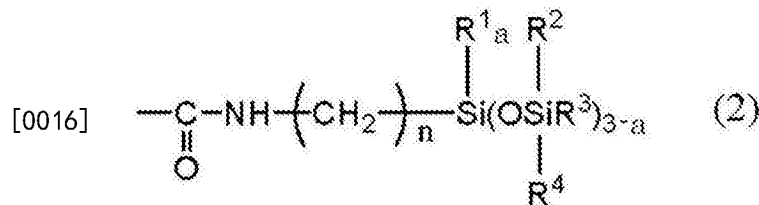
[0011] 本发明是为了解决前述问题点而完成的,其目的在于,提供一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,其具有皮膜形成性和透明性等一般特性,并且由于对有机溶剂的溶解性高,因此作为液状材料的操作性优异。

[0012] 此外,本发明的另一个目的在于,提供一种制造方法,用以效率良好且在工业上低成本地制造上述有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

[0013] 为了解决上述问题,本发明中提供一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,其具有由下述通式(1)表示的结构单元:



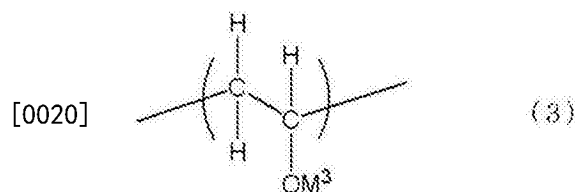
[0015] 式(1)中, $M^1$ 和 $M^2$ 是氢原子、乙酰基、或由下述通式(2)表示的硅氧烷基,且 $M^1$ 和 $M^2$ 中的至少一个是由下述通式(2)表示的硅氧烷基,A表示单键或连结基,



[0017] 式(2)中, $R^1$ 是碳数1~6的一价有机基团, $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自为碳数1~6的一价有机基团或由 $-\text{OSi}^5\text{R}^6\text{R}^7$ 表示的硅氧基, $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 各自为碳数1~6的一价有机基团, $n$ 是1~10的整数, $a$ 是0~2的整数。

[0018] 如果是这种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,则通过降低聚乙烯醇的高结晶性,对有机溶剂的溶解性会提高,且与改性剂的反应性更高,成为一种廉价且优异的材料,所述材料兼具以下两种性质:如同聚乙烯醇般的皮膜形成性和透明性等一般特性;以及,如同具有分枝结构的硅酮般的对有机溶剂的高溶解性、作为液状材料的优异操作性。因此,能够适合使用作为化妆品、粘着剂、涂料等。

[0019] 此时优选为,前述有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物进一步具有由下述通式(3)表示的结构单元,且利用凝胶渗透层析法测量出来的以聚苯乙烯换算而得的数均分子量即 $M_n$ 为5000~500000,



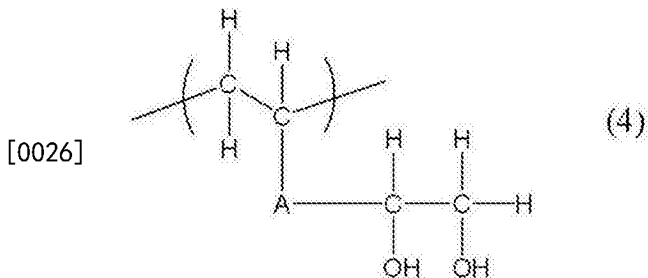
[0021] 式(3)中, $M^3$ 是氢原子、乙酰基、或由前述通式(2)表示的硅氧烷基。

[0022] 如果是这种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,则会成为一种廉价且优异的材料,所述材料更确实地兼具以下两种性质:如同聚乙烯醇般的皮膜形成性和透明性等一般特性;以及,如同具有分枝结构的硅酮般的对有机溶剂的高溶解性、作为液状材料的优异操作性。此外,在薄膜强度方面不可能低劣,在操作性和溶解性方面不可能低劣。

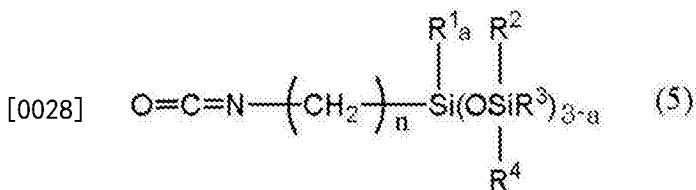
[0023] 此外,此时优选为,在前述通式(2)中, $n$ 为3, $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 为甲基, $a$ 为0。

[0024] 这样一来,如果在前述通式(2)中, $n$ 为3, $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 为甲基, $a$ 为0,则生产性、反应性等更优异。

[0025] 此外,本发明中提供一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,其使含有由下述通式(4)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物与由下述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷反应:



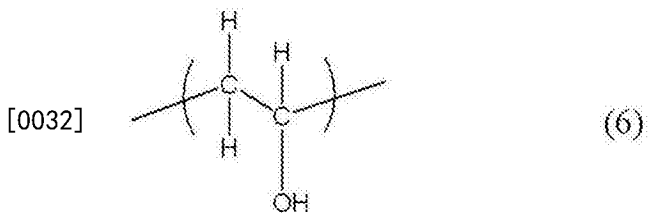
[0027] 式(4)中,A表示单键或连结基,



[0029] 式(5)中,R<sup>1</sup>是碳数1~6的一价有机基团,R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各自为碳数1~6的一价有机基团或由-OSiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>表示的硅氧基,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>及R<sup>7</sup>各自为碳数1~6的一价有机基团,n是1~10的整数,a是0~2的整数。

[0030] 通过在作为有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的原料的聚乙烯醇系树脂化合物中含有由上述通式(4)表示的结构单元,该聚乙烯醇系树脂化合物变得容易溶于有机溶剂中,并且能够明显地提高与由上述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷的反应率。由此,能够效率良好且在工业上低成本地制造上述有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

[0031] 此时优选为,进一步使用含有由下述式(6)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物,来作为前述聚乙烯醇系树脂化合物:



[0033] 如果是这样的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,则能够使反应性高的异氰酸基(-NCO)与聚乙烯醇系树脂化合物的羟基有效地反应,能够容易获得一种具有由上述通式(1)表示的结构单元的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

[0034] 此外,此时优选为,使用异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯,来作为由前述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷。

[0035] 这样一来,通过使用异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯,来作为由前述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷,能够效率良好地获得一种具有高改性率的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

[0036] 如果是本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,则通过降低聚乙烯醇的高结晶性,对有机溶剂的溶解性会提高,且与改性剂的反应性更高,成为一种廉价的材料,所述

材料兼具以下两种性质：如同聚乙烯醇般的皮膜形成性和透明性等一般特性；以及，如同具有分枝结构的硅酮般的对有机溶剂的高溶解性、作为液状材料的优异操作性。因此，能够适合使用作为化妆品、粘着剂、涂料等。

[0037] 此外，如果是本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法，则能够使反应性高的异氰酸基与聚乙烯醇系树脂化合物的羟基更有效地反应。由此，能够容易且效率良好地制造本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物，进一步能够在工业上低成本地即廉价地获得本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

附图说明

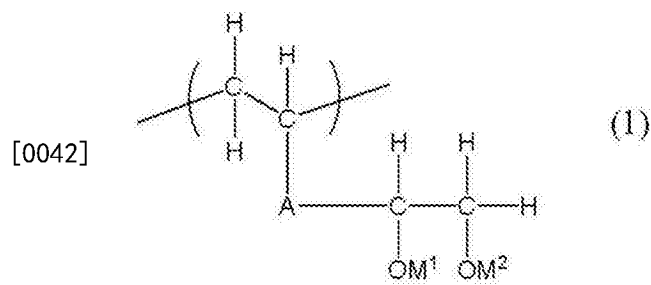
[0038] 图1是示出实施例1中获得的聚合物的红外线 (IR) 分析结果的图。

具体实施方式

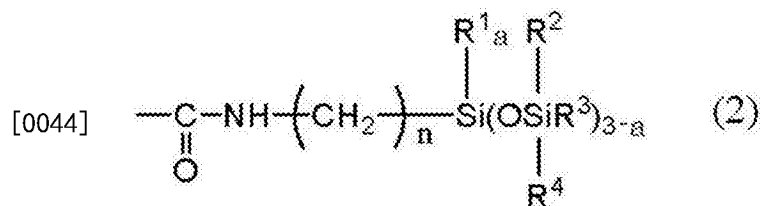
[0039] 如前所述，期望一种聚乙烯醇，其保有聚乙烯醇特有的性质，并且溶剂溶解性被改善，作为液状材料的操作性非常好。

[0040] 本发明人为了开发一种含硅氧烷的聚乙烯醇而反复专心研究，所述聚乙烯醇兼具聚乙烯醇系聚合物与具有分枝结构的硅酮两者的性质，结果发现，如果使以下的包含由通式 (4) 表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物的羟基、与以下的由通式 (5) 表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷反应，由于聚乙烯醇系树脂化合物的羟基的反应性高，因此与含异氰酸基有机聚硅氧烷有效地反应，容易且效率良好地获得一种具有由下述通式 (1) 表示的结构单元的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。此外，本发明人发现，以这样的方式进行而获得的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物是新颖的，并且成为一种兼具以下两种性质的材料：如同聚乙烯醇般的皮膜形成性和透明性等一般特性；以及，如同具有分枝结构的硅酮般的对有机溶剂的高溶解性、作为液状材料的优异操作性；从而完成本发明。

[0041] 即，本发明是一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物，其具有由下述通式 (1) 表示的结构单元。



[0043] 式 (1) 中，M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>是氢原子、乙酰基、或由下述通式 (2) 表示的硅氧烷基，且M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>中的至少一个是由下述通式 (2) 表示的硅氧烷基。A表示单键或连结基。



[0045] 式 (2) 中，R<sup>1</sup>是碳数1~6的一价有机基团，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各自为碳数1~6的一价有机基

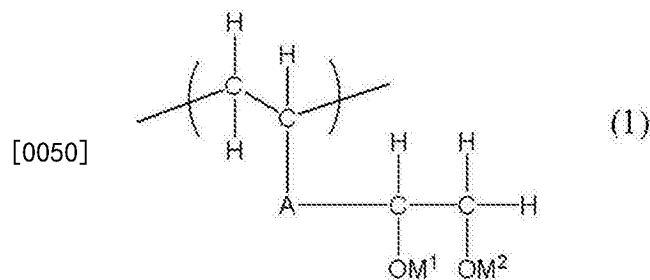
团或由 $-\text{OSiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ 表示的硅氧基, $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及 $\text{R}^7$ 各自为碳数1~6的一价有机基团。 $n$ 是1~10的整数, $a$ 是0~2的整数。

[0046] 以下详细地说明本发明,但本发明不限于以下说明。

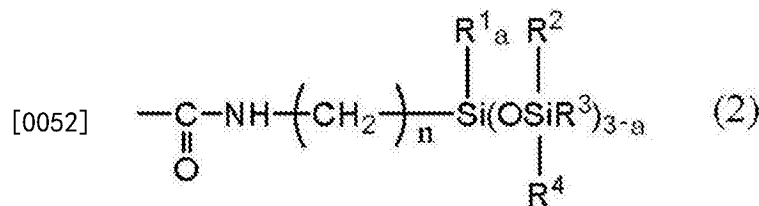
[0047] 另外,本发明中,用于凝胶渗透层析法(GPC)测量的溶剂是设为使用四氢呋喃(THF)。

[0048] [有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物]

[0049] 本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,具有由下述通式(1)表示的结构单元。



[0051] 式(1)中, $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 是氢原子、乙酰基、或由下述通式(2)表示的硅氧烷基,且 $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 中的至少一个是由下述通式(2)表示的硅氧烷基。 $A$ 表示单键或连结基。



[0053] 式(2)中, $\text{R}^1$ 是碳数1~6的一价有机基团, $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 各自为碳数1~6的一价有机基团或由 $-\text{OSiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ 表示的硅氧基, $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及 $\text{R}^7$ 各自为碳数1~6的一价有机基团。 $n$ 是1~10的整数, $a$ 是0~2的整数。

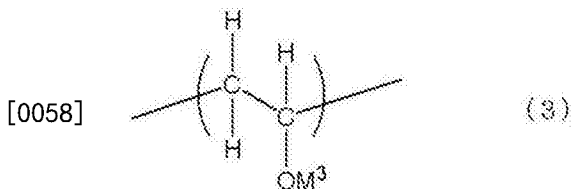
[0054] 此处, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及 $\text{R}^7$ 是碳数1~6的一价有机基团,具体来说,可以例示,甲基、乙基、丙基、丁基等烷基;环戊基、环己基等环烷基;苯基等芳基;乙烯基、烯丙基等烯基;氯甲基、3,3,3-三氟丙基等取代烃基等; $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及 $\text{R}^7$ 各自可以相同也可以不同。此外, $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 各自也可以是由 $-\text{OSiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ 表示的硅氧基,作为此硅氧基,可以例示,三甲基硅氧基、乙基二甲基硅氧基、苯基二甲基硅氧基、乙烯基二甲基硅氧基、氯甲基二甲基硅氧基、3,3,3-三氟丙基二甲基硅氧基等。

[0055] 上述通式(2)中的 $a$ 是0~2的整数,优选为,在上述通式(2)中, $n$ 为3, $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 为甲基, $a$ 为0。

[0056] 在上述通式(1)中, $A$ 表示单键或连结基,但 $A$ 优选为单键。如果是 $A$ 由单键构成的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,则在工业上生产性更优异。

[0057] 此外,本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物优选为,进一步具有由下述通式(3)表示的结构单元,且利用GPC测量出来的以聚苯乙烯换算而得的数均分子量( $M_n$ )为5000~500000。



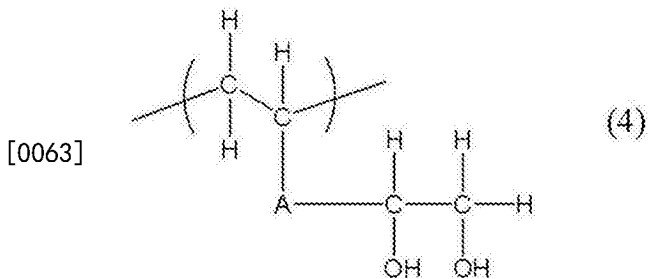


[0059] 式(3)中, M<sup>3</sup>是氢原子、乙酰基、或由前述通式(2)表示的硅氧烷基。

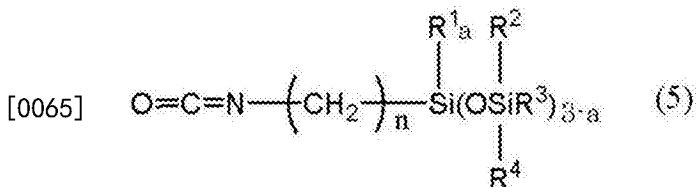
[0060] 本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的分子量, 只要利用以四氢呋喃(THF)作为溶剂的GPC测量出来的以聚苯乙烯换算而得的数均分子量(Mn)在5000~5000000的范围内即可, 优选为5000~500000, 更优选为10000~100000。如果数均分子量为5000以上, 则在薄膜强度方面不可能低劣, 如果数均分子量为500000以下, 则在操作性和溶解性方面不可能低劣。

[0061] (有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法)

[0062] 此外, 本发明中提供一种有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法。本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法, 是使含有由下述通式(4)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物与由下述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷反应。



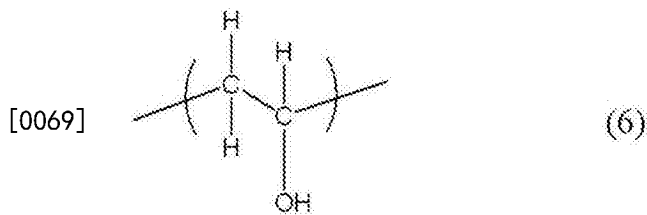
[0064] 式(4)中, A表示单键或连结基。



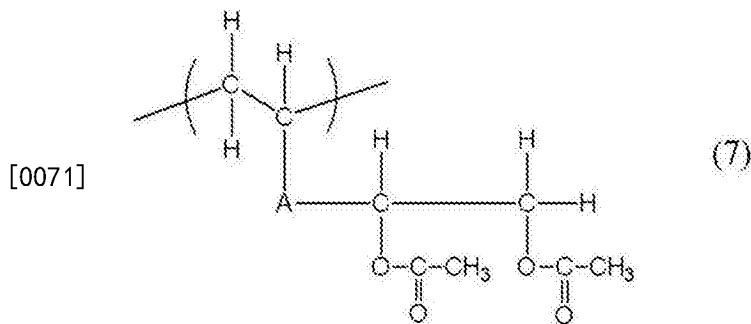
[0066] 式(5)中, R<sup>1</sup>是碳数1~6的一价有机基团, R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各自为碳数1~6的一价有机基团或由-OSiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>表示的硅氧基, R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及R<sup>7</sup>各自为碳数1~6的一价有机基团。n是1~10的整数, a是0~2的整数。

[0067] 通过在作为有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的原料的聚乙烯醇系树脂化合物中含有由上述通式(4)表示的结构单元, 该聚乙烯醇系树脂化合物变得容易溶于有机溶剂中, 并且能够明显地提高与由上述通式(5)表示的含异氰酸基有机聚硅氧烷的反应率。

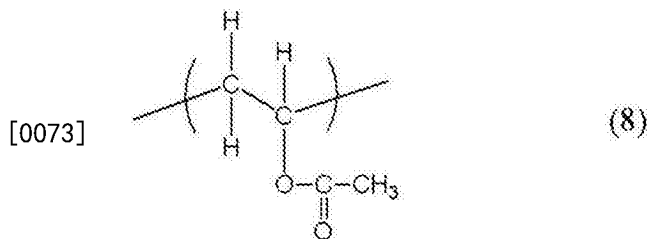
[0068] 此外, 优选为, 进一步使用含有由下述式(6)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物, 来作为前述聚乙烯醇系树脂化合物。



[0070] 含有由上述式(4)表示的结构单元和由上述式(6)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物,是通过例如以下方式获得:对包含由下述通式(7)表示的结构单元和由下述式(8)表示的结构单元的聚乙酸乙烯酯系树脂化合物进行皂化。



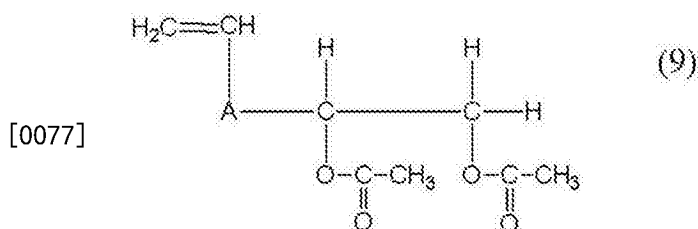
[0072] 式(7)中,A与上述相同。



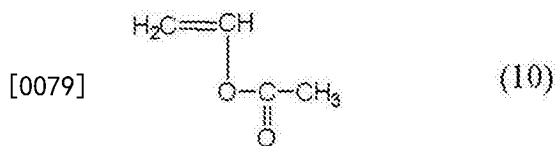
[0074] 另外,有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的原料也就是聚乙烯醇系树脂化合物,能够通过对其聚乙酸乙烯酯系化合物进行皂化来获得,但也能够使用部分地皂化后的聚乙烯醇系树脂化合物来作为该聚乙烯醇系树脂化合物。

[0075] 此外,当使用部分地皂化后的聚乙烯醇系树脂化合物来合成有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物时,作为代表性的化合物,能够制成包含由上述通式(7)表示的结构单元和由上述式(8)表示的结构单元的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

[0076] 含有由上述通式(7)表示的结构单元和由上述式(8)表示的结构单元的聚乙酸乙烯酯系树脂化合物,是通过以下方式获得:使由下述通式(9)表示的化合物与由下述式(10)表示的化合物进行聚合。



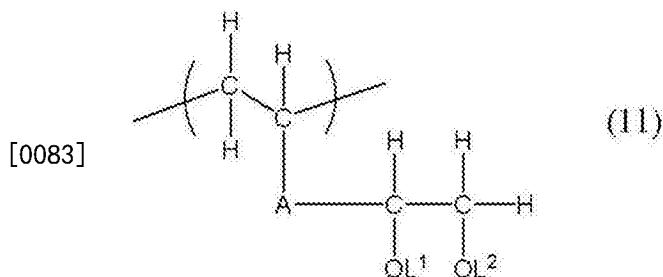
[0078] 式(9)中,A与上述相同。



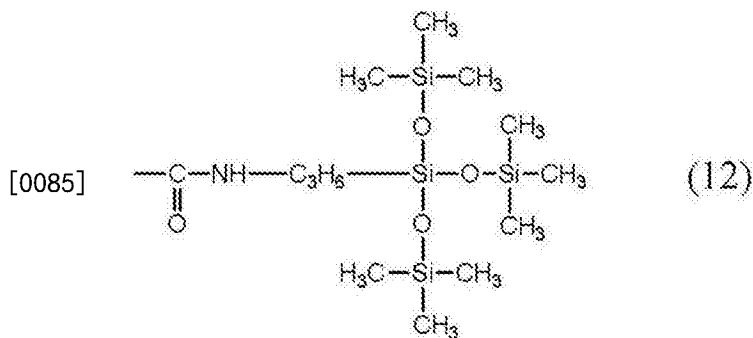
[0080] 作为上述聚乙烯醇系树脂化合物的分子量,能够以本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的分子量(即利用GPC测量出来的以聚苯乙烯换算而得的数均分子量(Mn))成为5000~5000000的范围的方式来适当选择。

[0081] 上述聚乙烯醇系树脂化合物被制造贩卖而能够取得的是,日本合成化学工业的G-Polymer™。具体来说,能够从AZF8035W、OKS-6026、OKS-1011、OKS-8041、OKS-8049、OKS-1028、OKS-1027、OKS-1109、OKS-1083中选择。

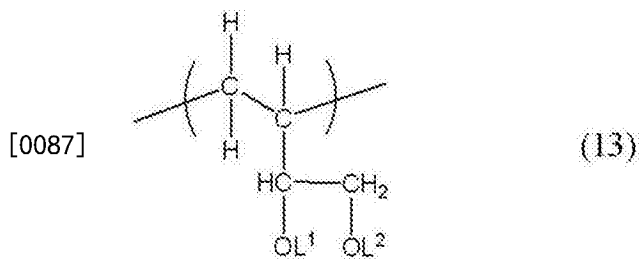
[0082] 本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,是通过以上述的方式使聚乙烯醇系树脂化合物的羟基与含异氰酸基有机聚硅氧烷反应来进行,但作为此含异氰酸基有机聚硅氧烷,尤其,优选为使用异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯(即在上述通式(5)中,n为3,R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>为甲基,a为0)。如果使异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯与聚乙烯醇系树脂化合物反应,则能够获得三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙基氨基甲酸聚乙烯醇系聚合物。这是具有由下述通式(11)表示的结构单元的聚乙烯醇系聚合物。



[0084] 式(11)中,L<sup>1</sup>和L<sup>2</sup>是氢原子、乙酰基、或由下述式(12)表示的硅氧烷基,且L<sup>1</sup>和L<sup>2</sup>中的至少一个是由下述式(12)表示的硅氧烷基。A表示单键或连结基。



[0086] 此外,本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,是以上述的方式通过聚乙烯醇系树脂化合物的羟基与含异氰酸基有机聚硅氧烷的反应来进行,但此聚乙烯醇系树脂化合物优选为包含聚丁烯二醇结构(即在上述通式(4)中,A为单键)。如果包含聚丁烯二醇结构,则能够效率良好地获得一种对有机溶剂的溶解性高且具有高改性率的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。这是具有由下述通式(13)表示的结构单元的聚乙烯醇系聚合物。



[0088] 式(13)中, $L^1$ 和 $L^2$ 与上述相同。

[0089] 另外,本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物的制造方法,是基于聚乙烯醇系树脂化合物的羟基与含异氰酸基有机聚硅氧烷的氨基键生成反应的制造方法,不需要使用特别的反应条件和反应装置,但为了聚乙烯醇系树脂化合物与含异氰酸基有机聚硅氧烷的混合、反应效率、反应控制,优选为使用溶剂。作为此溶剂,可以例示,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二乙醚、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类;二甲基亚砷等亚砷类;但这些溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0090] 此外,虽然根据此处使用的溶剂的种类而不同,但此反应通常只要设为 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 且 $1\sim 24$ 小时即可,此时,作为催化剂,可以添加像以下在形成氨基键时使用的公知的催化剂:三乙胺、三乙二胺、N-甲基吗啉等胺类;二月桂酸二正丁基锡、油酸亚锡等有机金属化合物。反应结束后,只要进行清洗、干燥,就能够获得目标的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物。

[0091] [实施例]

[0092] 以下根据实施例和比较例,进一步详细说明本发明,但本发明不限于这些实施例和比较例。

[0093] [实施例1]

[0094] 在具备滴液漏斗、冷却管、温度计及搅拌装置的烧瓶中,投入作为含有由上述通式(4)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物的20g从日本合成化学工业取得的G-Polymer (OKS-1011:聚合度300、皂化率98.5%)、180gN-甲基吡咯烷酮、0.6g三乙胺、52.5g异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯,在 $90^\circ\text{C}$ 进行反应4小时。反应结束后,在水与甲醇的混合液中使生成物析出,进一步以水与甲醇的混合液反复进行清洗后,在 $70^\circ\text{C}$ 进行减压干燥24小时,获得58.0g的聚合物。图1中示出此聚合物的IR分析结果。由此IR分析结果确认,异氰酸基在 $2270\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰几乎消失,所获得的聚合物是具有由上述通式(1)表示的结构单元的三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙基氨基甲酸聚乙烯醇。根据以THF作为溶剂的GPC测量出来的数均分子量( $M_n$ ),以聚苯乙烯换算为26000,分子量分布是1.61。将所获得的聚合物对各种溶剂的溶解性表示于表1中。此外,将此反应中的改性率与皮膜(膜厚 $300\mu\text{m}$ )的外观的结果表示于表2中,所述皮膜是以5质量%将所获得的聚合物溶于异丙醇中并利用溶液浇铸法(solution casting method)制作的。

[0095] [实施例2]

[0096] 使用与实施例1相同的装置,投入作为含有由上述通式(4)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物的20g从日本合成化学工业取得的G-Polymer (OKS-1083:聚合度1900、皂化率99.8%)、180g N-甲基吡咯烷酮、0.6g三乙胺、52.5g异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷

基丙酯,在90℃进行反应4小时。反应结束后,在水与甲醇的混合液中使生成物析出,进一步以水与甲醇的混合液反复进行清洗后,在70℃进行减压干燥24小时,获得65.5g的聚合物。由IR分析结果确认,异氰酸基在 $2270\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰几乎消失,所获得的聚合物是具有由上述通式(1)表示的结构单元的三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙基氨基甲酸聚乙烯醇。根据以THF作为溶剂的GPC测量出来的数均分子量(Mn),以聚苯乙烯换算为68000,分子量分布是1.23。将所获得的聚合物对各种溶剂的溶解性表示于表1中。此外,将此反应中的改性率与皮膜(膜厚 $300\mu\text{m}$ )的外观的结果表示于表2中,所述皮膜是以5质量%将所获得的聚合物溶于异丙醇中并利用溶液浇铸法制作的。

[0097] [实施例3]

[0098] 使用与实施例1相同的装置,投入作为含有由上述通式(4)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物的20g从日本合成化学工业取得的G-Polymer (OKS-1083:聚合度1900、皂化率99.8%)、180g N-甲基吡咯烷酮、0.6g三乙胺、105g异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯,在90℃进行反应4小时。反应结束后,在水与甲醇的混合液中使生成物析出,进一步以水与甲醇的混合液反复进行清洗后,在70℃进行减压干燥24小时,获得96.4g的聚合物。由IR分析结果确认,异氰酸基在 $2270\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰几乎消失,所获得的聚合物是具有由上述通式(1)表示的结构单元的三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙基氨基甲酸聚乙烯醇。根据以THF作为溶剂的GPC测量出来的数均分子量(Mn),以聚苯乙烯换算为135000,分子量分布是1.59。将所获得的聚合物对各种溶剂的溶解性表示于表1中。此外,将此反应中的改性率与皮膜(膜厚 $300\mu\text{m}$ )的外观的结果表示于表2中,所述皮膜是以5质量%将所获得的聚合物溶于异丙醇中并利用溶液浇铸法制作的。

[0099] [比较例1]

[0100] 使用与实施例1相同的装置,投入作为未含有由上述通式(4)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂化合物的20g一般高皂化型聚乙烯醇(聚合度550、皂化率98.5%)、380g N-甲基吡咯烷酮、0.6g三乙胺、42.0g异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯,在90℃进行反应6小时。反应结束后,在水与甲醇的混合液中使生成物析出,进一步以水与甲醇的混合液反复进行清洗后,在70℃进行减压干燥24小时,获得40.0g的聚合物。由IR分析结果确认,异氰酸基在 $2270\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰几乎消失,所获得的聚合物是不具有由上述通式(1)表示的结构单元的三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙基氨基甲酸聚乙烯醇。根据以THF作为溶剂的GPC测量出来的数均分子量(Mn),以聚苯乙烯换算为60000,分子量分布是1.85。将所获得的聚合物对各种溶剂的溶解性表示于表1中。此外,将此反应中的改性率与皮膜(膜厚 $300\mu\text{m}$ )的外观的结果表示于表2中,所述皮膜是以5质量%将所获得的聚合物溶于异丙醇中并利用溶液浇铸法制作的。

[0101] [比较例2]

[0102] 使用与实施例1相同的装置,除使用83.4g异氰酸三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙酯以外,与比较例1同样地进行,结果获得82.0g的聚合物。由IR分析结果确认,异氰酸基在 $2270\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰几乎消失,所获得的聚合物是不具有由上述通式(1)表示的结构单元的三(三甲基硅氧基)甲硅烷基丙基氨基甲酸聚乙烯醇。根据以THF作为溶剂的GPC测量出来的数均分子量(Mn),以聚苯乙烯换算为76000,分子量分布是2.52。将所获得的聚合物对各种溶剂的溶解性表示于表1中。此外,将此反应中的改性率与皮膜(膜厚 $300\mu\text{m}$ )的外观的结果

表示于表2中,所述皮膜是以5质量%将所获得的聚合物溶于异丙醇中并利用溶液浇铸法制作的。

[0103] [表1]

[0104]

	溶解性 <sup>1)</sup>				
	水	甲醇	异十二烷	甲苯	D5 <sup>2)</sup>
G-Polymer: OKS-1011	○	×	×	×	×
G-Polymer: OKS-1083	○	×	×	×	×
高皂化型聚乙烯醇	○	×	×	×	×
实施例 1	×	○	○	○	○
实施例 2	×	○	○	○	○
实施例 3	×	○	○	○	○
比较例 1	×	○	△	×	△
比较例 2	×	○	○	○	○

[0105] 1) 溶解性是制备10质量%溶液来评价。○:溶解;△:部分溶解;×:不溶。

[0106] 2) D5: 十甲基环戊硅氧烷

[0107] [表2]

[0108]

	改性率 (mol%)	皮膜的外观
实施例1	29.4	透明
实施例2	29.0	透明
实施例3	49.8	透明
比较例1	23.0	半透明
比较例2	43.0	半透明

[0109] 如表1和表2所示,在实施例1~3中,是以较少的硅酮改性剂,效率良好地进行反应,能够获得本发明的具有由上述通式(1)表示的结构单元的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物,可知所获得的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物具有优异的对有机溶剂的溶解性、透明性、制膜性即皮膜形成性。

[0110] 另一方面,不具有由上述通式(1)表示的结构单元的比较例1,对异十二烷和十甲基环戊硅氧烷的溶解性低,且不溶于甲苯。此外,使用不具有由上述通式(1)表示的结构单元的比较例1、2来制作的皮膜的透明性差。

[0111] 由以上的结果显示,本发明的有机硅氧烷接枝聚乙烯醇系聚合物具有以下两种性质:如同聚乙烯醇般的皮膜形成性和透明性等一般特性;以及,如同具有分枝结构的硅酮般的对有机溶剂的高溶解性、作为液状材料的优异的操作性;并且显示,能够低成本地制造此聚合物。

[0112] 另外,本发明并不限于上述的实施方式。上述实施方式是例示,只要是具有与本发明的权利要求书中记载的技术思想实质相同的构成并发挥同样的作用效果的技术方案,都被包括在本发明的技术范围中。

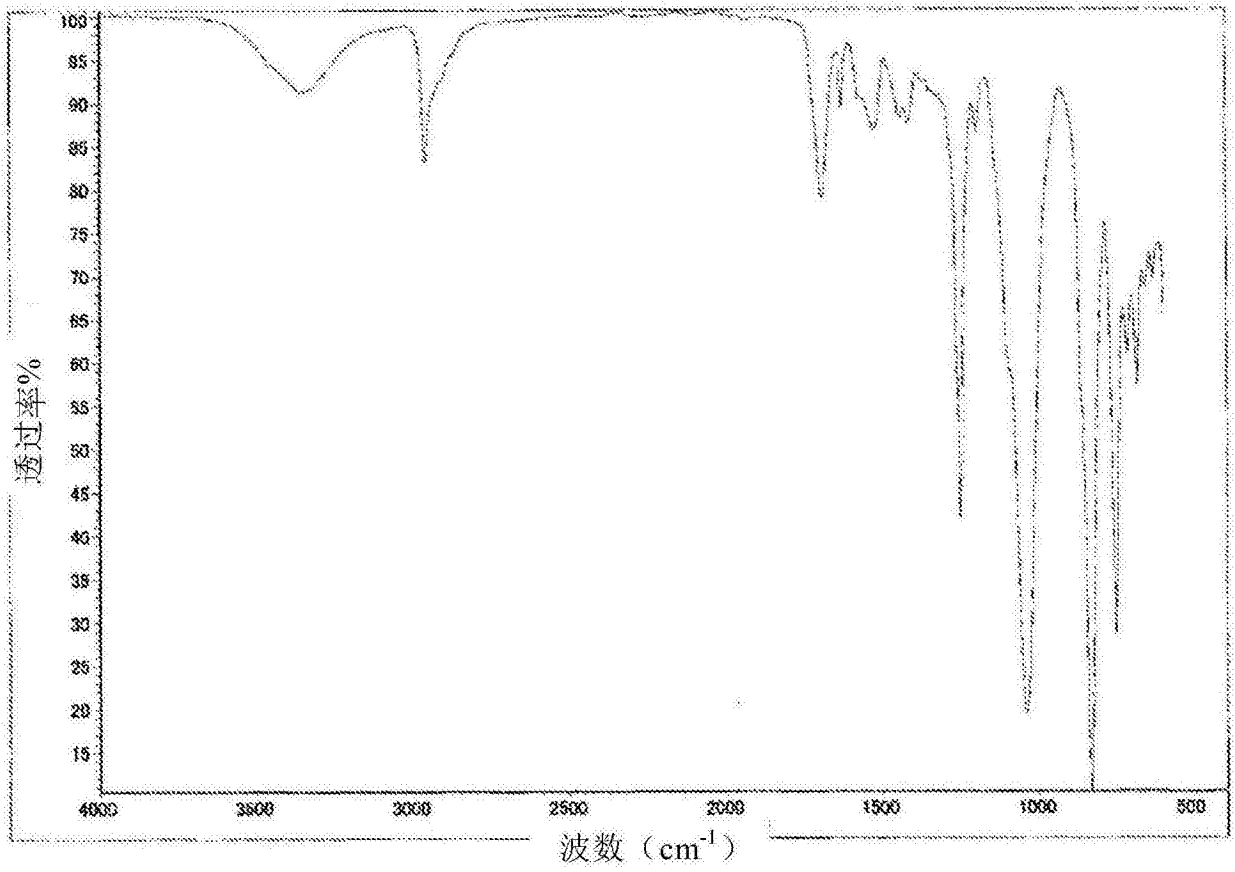


图1