(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3999827号
(P3999827)
(45)発行日　平成19年10月31日(2007.10.31)　(24)登録日　平成19年8月17日(2007.8.17)

(51)Int.Cl.　F I
C07F 7/18 (2006.01)　C07F 7/18 X

請求項の数 2　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平8-108453
(22)出願日　平成8年4月4日(1996.4.4)
(65)公開番号　特開平9-268191
(43)公開日　平成9年10月14日(1997.10.14)
審査請求日　平成15年3月3日(2003.3.3)
(31)優先権主張番号　特願平8-37487
(32)優先日　平成8年1月31日(1996.1.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000110077
東レ・ダウコーニング株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番３号
(72)発明者　大川　直
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

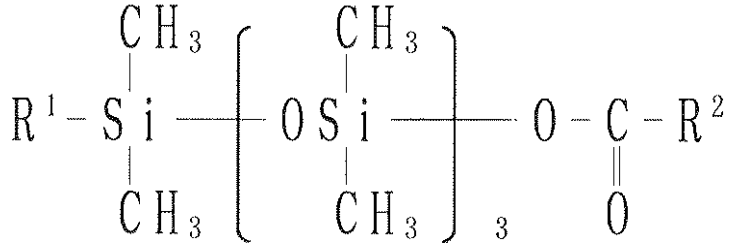
審査官　関　美祝

(56)参考文献　特開平０６－００９６５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２６３４３０（ＪＰ，Ａ）
特公昭４３－００９０８０（ＪＰ，Ｂ１）

最終頁に続く

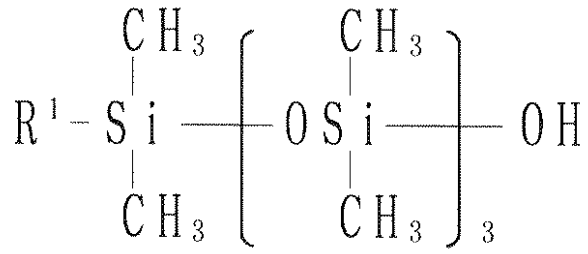
(54)【発明の名称】オルガノペンタシロキサンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式(Ｉ)：
【化１】

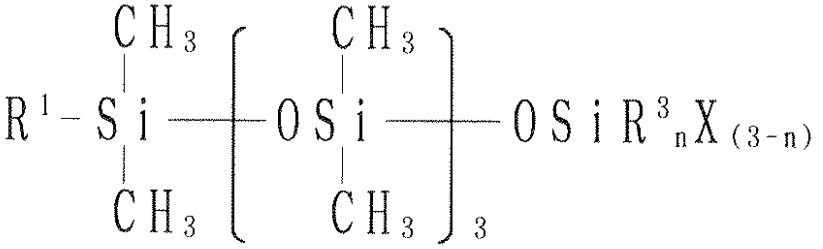


（式中、R^1は水素原子であるか、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R^2は一価炭化水素基である。）
で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を加水分解してなる一般式(ＩＩ)：

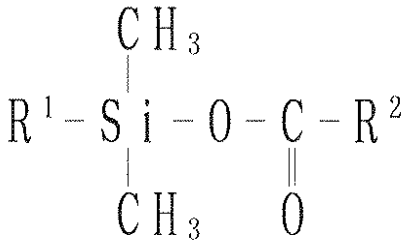
【化２】



（式中、R^1は前記と同じである。）
で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物と、一般式(ＩＩＩ)：
$R^3_nSiX_{(4-n)}$
（式中、R^3は一価炭化水素基であり、Ｘはアルコキシ基またはアシルオキシ基であり、ｎは０、１または２である。）
で表される加水分解性シランとを縮合反応させることを特徴とする、一般式(ＩＶ)：
【化３】



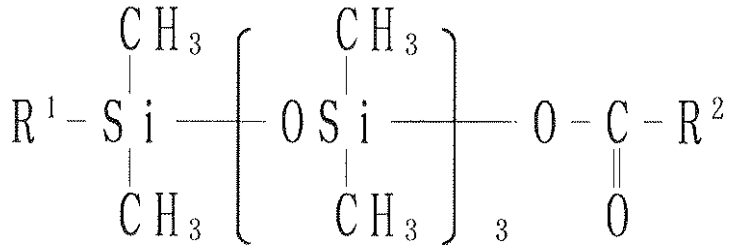
（式中、R^1、R^3、Ｘ、およびｎは前記と同じである。）
で表されるオルガノペンタシロキサンの製造方法。
【請求項２】
一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンが、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを一般式(Ｖ)：
【化４】



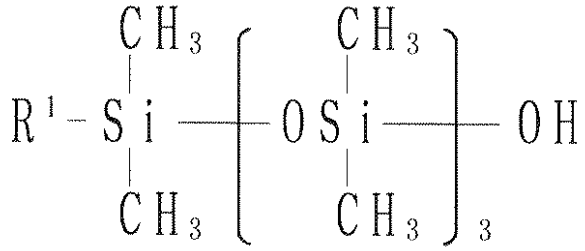
（式中、R^1およびR^2は前記と同じである。）
で表されるアシルオキシシランにより開環反応して得られたものであることを特徴とする、請求項１記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はオルガノペンタシロキサンの製造方法に関し、詳しくは、一方の分子鎖末端のケイ素原子に水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が結合し、他方の分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基が結合したオルガノペンタシロキサンを純度良く製造する方法に関する。
【０００２】

【従来の技術】
従来、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルアセトキシシラン等の一分子中のケイ素原子に水素原子および加水分解性の基を結合する有機ケイ素化合物、および、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリオキシムシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリアセトキシシラン等の一分子中のケイ素原子に脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基および加水分解性の基を結合する有機ケイ素化合物は、シランカップリング剤や反応性ポリオレフィン樹脂の原料として利用されている。
【０００３】
しかし、これらの有機ケイ素化合物は、水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基と加水分解性の基とが同一のケイ素原子に結合しているために、これをシランカップリング剤として無機質充填剤の表面処理を行った場合には、この加水分解および縮合反応により形成された架橋被膜の内部に、ケイ素原子に結合する水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が潜り込んでしまい、この表面処理による効果が予想より低下するという問題があった。すなわち、これらの有機ケイ素化合物により表面処理してなる無機質充填剤を配合したシリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは疲労耐久性が十分でなかった。また、これらの有機ケイ素化合物を反応性ポリオレフィン樹脂の原料として各種のオレフィンと共重合させた場合には、このポリオレフィン樹脂の内部に、ケイ素原子に結合する水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が潜り込んでしまい、得られるポリオレフィン樹脂の反応性が予想より低下するという問題があった。
【０００４】
本発明者は、先に、一方の分子鎖末端のケイ素原子に水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が結合し、他方の分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基が結合したオルガノペンタシロキサン、およびヘキサメチルシクロトリシロキサンをオルガノハロシランにより開環反応して得た１－ハロ－オルガノテトラシロキサンを加水分解して１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンとして、これと加水分解性シランとを縮合反応させることを特徴とするオルガノペンタシロキサンの製造方法について提案した（特開平６－９６５７号公報参照）。
【０００５】
しかし、このようなオルガノペンタシロキサンを製造する場合に、１－ハロ－オルガノテトラシロキサンの加水分解性が大きいために、これを低温において注意深く加水分解しなければならず、また、加水分解により得られた１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンが縮合反応により二量化したり、また、シロキサン結合の再配列が起こり易いために、１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンの純度が低下してしまい、続いて、これと加水分解性シランとを縮合反応して得られる、一方の分子鎖末端のケイ素原子に水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を結合し、他方の分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基を結合するオルガノペンタシロキサンの純度が著しく低下するという問題があった。このため、特開平６－９６５７号公報により提案された製造方法は、このようなオルガノペンタシロキサンを大量に生産するにはあまり好適ではないという問題があった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者は、上記の課題について鋭意研究した結果、本発明に到達した。
すなわち、本発明の目的は、一方の分子鎖末端のケイ素原子に水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が結合し、他方の分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基が結合したオルガノペンタシロキサンを純度良く製造する方法を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】

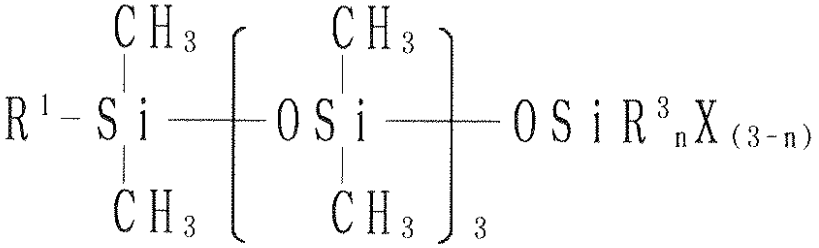
本発明は、一般式(Ｉ)：
【化５】



（式中、R^1は水素原子であるか、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R^2は一価炭化水素基である。）
で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を加水分解してなる一般式(ＩＩ)：
【化６】



（式中、R^1は前記と同じである。）
で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物と、一般式(ＩＩＩ)：
$R^3{}_nSiX_{(4-n)}$
（式中、R^3は一価炭化水素基であり、Ｘはアルコキシ基またはアシルオキシ基であり、ｎは０、１または２である。）
で表される加水分解性シランとを縮合反応させることを特徴とする、一般式(ＩＶ)：
【化７】



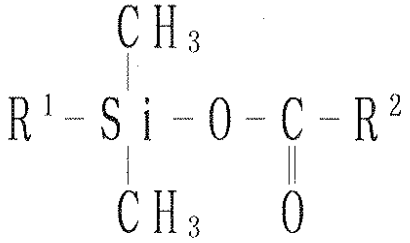
（式中、R^1、R^3、Ｘ、およびｎは前記と同じである。）
で表されるオルガノペンタシロキサンの製造方法に関する。
【０００８】
【発明の実施の形態】
以下、本発明のオルガノペンタシロキサンの製造方法を詳細に説明する。
本発明の製造方法では、まずはじめに、一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を加水分解して、一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を調製する。一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物とは、一般式(Ｉ)で表されるような分子鎖末端のケイ素原子にアシル

オキシ基を結合するオルガノシロキサンオリゴマーであるが、このシロキサン単位数が異なるオルガノシロキサンオリゴマーの混合物を意味しており、また、一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物も同様である。一般式(Ｉ)中のR^1は水素原子であるか、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R^1の一価炭化水素基として具体的には、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等のシクロアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、一般式(Ｉ)中のR^2は一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

【０００９】

一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンを調製する方法としては、例えば、１－ハロ－オルガノテトラシロキサンとアルカリ金属アシレートとを縮合反応する方法、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを一般式(Ｖ)：

【化８】



（式中、R^1は水素原子であるか、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R^2は一価炭化水素基である。）

で表されるアシルオキシシランにより開環反応する方法（特公昭４３－９０８０号公報およびＥｕｒｏｐｅａｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊｏｕｒｎａｌ Ｖｏｌ．１７，４１３－４１９，１９８１参照）が挙げられる。１－ハロ－オルガノテトラシロキサンとアルカリ金属アシレートとの縮合反応は室温でも進行するが、加熱下で行うことが好ましい。また、この縮合反応は、無溶媒下で行うことができるが、トルエン、キシレン等の有機溶媒の存在下に、この有機溶媒の還流温度で反応させることが好ましい。このアルカリ金属アシレートとして具体的には、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸等のカルボン酸のナトリウム塩やカリウム塩が例示され、好ましくは、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムである。この縮合反応において、アルカリ金属アシレートは、１－ハロ－オルガノテトラシロキサンに対して等モル以上であることが好ましく、特に、１～１．５倍モルであることが好ましい。また、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを一般式(Ｖ)で表されるアシルオキシシランにより開環反応する際には、この開環反応を促進するために、塩化亜鉛、フッ化ホウ素、塩化アルミニウム等のルイス酸や塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のプロトン酸を添加することが好ましい。一般式(Ｖ)中のR^1は水素原子であるか、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R^1の一価炭化水素基として具体的には、前記と同様の一価炭化水素基が例示される。また、一般式(Ｖ)中のR^2は一価炭化水素基であり、具体的には、前記と同様の一価炭化水素基が例示される。この開環反応において、アシルオキシシランは、ヘキサメチルシクロトリシロキサンに対して等モル以上であることが好ましく、特に、１～１．５モルであることが好ましい。また、この開環反応は無溶媒下で行うことができるが、トルエン。キシレン等の有機溶媒の存在下で行ってもよい。

【００１０】

次に、一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれ

を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を加水分解して、一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を調製する。この一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンを加水分解する際には、加水分解によって生成する一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンの二量化、およびこのシロキサン結合の再配列を抑制するように注意深く行わなければならないが、従来の１－ハロ－オルガノテトラシロキサンを加水分解するよりは穏やかな条件下で行うことができる。一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンを加水分解する際には、一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩の存在下で加水分解することが好ましい。このアルカリ金属の炭酸塩として具体的には、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムが例示され、また、このアルカリ土類金属の炭酸塩として具体的には、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムが例示される。これらのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩の添加量としては、一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサン１モルに対して０．５～１．５モルであることが好ましい。また、この加水分解を促進するための加水分解触媒として、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、キノリン、ジエチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物を添加することが好ましい。これらのアミン化合物の添加量としては、一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサン１モルに対して０．０００１～１モルであることが好ましい。また、この加水分解は無溶媒下でも進行するが、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン等の塩素化炭化水素等の有機溶媒の存在下で行ってもよい。また、この加水分解の反応温度としては、－１０～１００℃であることが好ましく、特に、０～５０℃であることが好ましい。

【００１１】

続いて、一般式(Ｉ)で表される１－アシルオキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を加水分解して得られる、一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物と一般式(ＩＩＩ)で表される加水分解性シランとを縮合反応させて、一般式(ＩＶ)で表されるオルガノペンタシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物を調製する。一般式(ＩＶ)で表されるオルガノペンタシロキサンを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物とは、一般式(ＩＶ)で表されるような分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基を結合するオルガノシロキサンオリゴマーであるが、このシロキサン単位数が異なるオルガノシロキサンオリゴマーの混合物を意味している。一般式(ＩＩＩ)中のＸはケイ素原子に結合するアルコキシ基またはアシルオキシ基であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；アセトオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基が例示される。また、一般式(ＩＩＩ)中のｎは０、１または２であり、ｎが０である加水分解性シランを用いた場合には、得られるオルガノペンタシロキサンは三官能性となり、ｎが１である加水分解性シランを用いた場合には、得られるオルガノペンタシロキサンは二官能性となり、ｎが２である加水分解性シランを用いた場合には、得られるオルガノペンタシロキサンは一官能性となる。

【００１２】

この縮合反応は、一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンもしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物と一般式(ＩＩＩ)で表される加水分解性シランを加熱することにより促進される。また、この縮合反応を促進するために縮合反応用触媒を添加してもよい。この縮合反応用触媒として具体的には、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等のカルボン酸；炭酸、塩酸、硫酸等の無機酸；酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の無機

塩基；トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、キノリン、ジエチルヒドロキシルアミン等のアミン類が例示される。また、一般式(ＩＩＩ)で表される加水分解性シランは、一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ－オルガノテトラシロキサンに対して等モル以上であることが好ましく、特に１～１．５倍モルであることが好ましい。この縮合反応の温度としては、７０～１３０℃であることが好ましい。これは、この反応温度が７０℃未満では速やかに縮合反応が進行しないためであり、また、この反応温度が１３０℃をこえると、得られるオルガノペンタシロキサンのシロキサン結合が再配列しやすくなるためである。このようにして一般式(ＩＩ)で表される１－ヒドロキシ（オルガノテトラシロキサン）もしくはこれを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物と一般式(ＩＩＩ)で表される加水分解性シランとを縮合反応することにより、一般式(ＩＶ)で表されるオルガノペンタシロキサンを純度良く調製することができる。また一般式(ＩＶ)で表されるオルガノペンタシロキサンは、これを主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物として得られるが、必要により、これを蒸留したりして精製することができる。

【００１３】

このようにして調製された一般式(ＩＶ)で表されるオルガノペンタシロキサンは、一方の分子鎖末端のケイ素原子に水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が結合し、他方の分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基が結合しているので、これをシロキサン系のカップリング剤や反応性ポリオレフィン樹脂の原料として使用することができ、このオルガノペンタシロキサンにより表面処理された補強性無機質充填剤は、シリコーンゴムに優れた疲労耐久性を付与することができる。

【００１４】

【実施例】

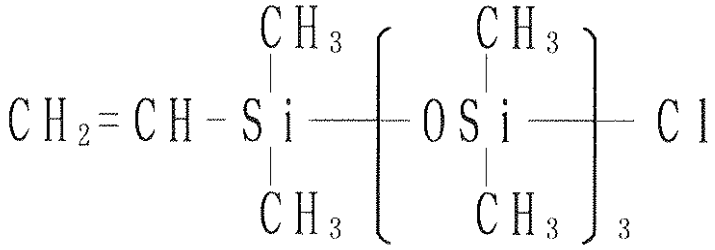
本発明のオルガノペンタシロキサンの製造方法を実施例により説明する。

【００１５】

［実施例１］

攪拌装置付きの４つ口フラスコに、ジメチルビニルクロロシラン４２１．８ｇ（３．５モル）、ヘキサメチルシクロトリシロキサン７７８．８ｇ（３．５モル）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２３．８ｇ、およびアセトニトリル２３８ｇを投入して、この系を室温で３時間攪拌した。その後、この系を２０ｍｍＨｇの減圧下で１００℃まで加熱して低沸点成分を留去することにより液状物１０７３ｇを得た。この液状物の一部をガスクロマトグラフィー（以下、ＧＬＣ）、赤外吸光分析（以下、ＩＲ）、核磁気共鳴分析（以下、ＮＭＲ）、およびガスクロマトグラフィー質量分析（以下、ＧＣ－ＭＳ）により分析したところ、式：

【化９】



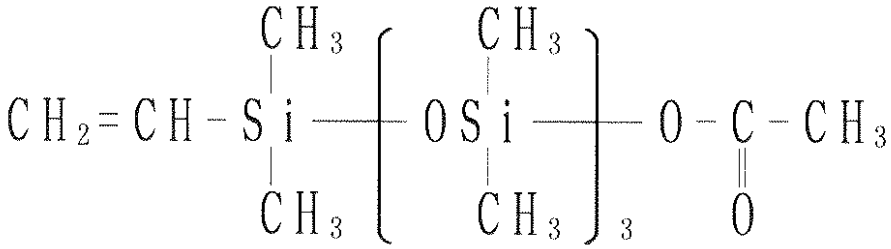
で表される１－クロロ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝５９．１重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００１６】

続いて、水分離管、攪拌装置、およびジムロート冷却器を備えた別の４つ口フラスコに酢酸ナトリウム２５５．６ｇ（３．１２モル）およびトルエン３００ｍｌを投入して、この系をトルエンの還流温度で３０分間加熱攪拌して共沸脱水した。その後、この系に上記のオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量を滴下して、この系を９０℃で１５分間加熱

攪拌した。その後、この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、１－クロロ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。この系から副生した塩化ナトリウムと未反応の酢酸ナトリウムを濾別してトルエン溶液を得た。このトルエン溶液の一部を採取して、トルエンを除去した後、これをＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１０】

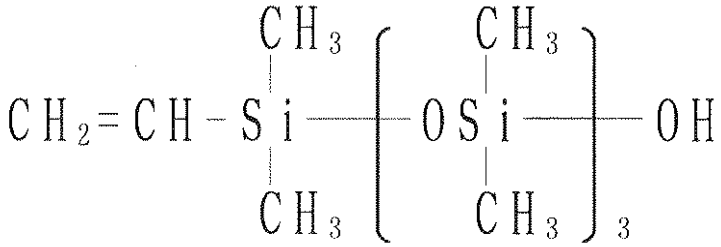


で表される１－アセトキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（トルエン溶液における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝４６．１重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物のトルエン溶液であることが判明した。

【００１７】

このオルガノシロキサンオリゴマー混合物のトルエン溶液の全量に水５５０ｍｌ、炭酸水素ナトリウム２４０ｇ（２．８６モル）、およびトリエチルアミン１３．１ｇ（０．１３モル）を添加して、この系を室温で５時間攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、１－アセトキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。次いで、この系から水を除去した後、得られたトルエン溶液を２回水洗した。このトルエン溶液をエバポレーターで減圧下に加熱してトルエンを留去することにより液状物を得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１１】

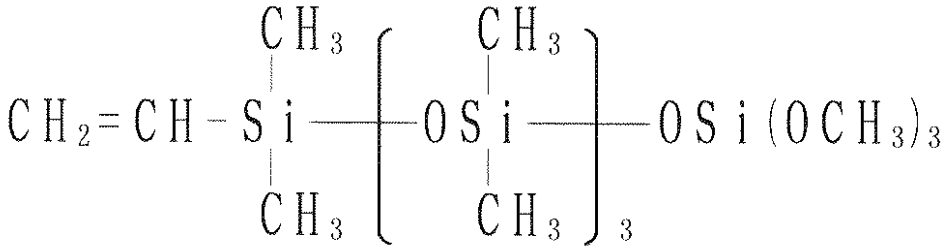


で表される１－ヒドロキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝５３．５重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００１８】

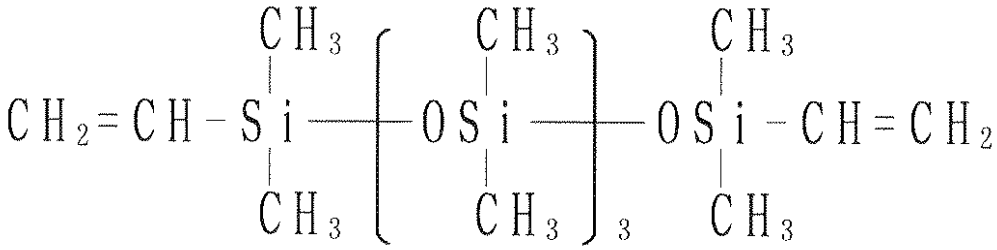
このオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量にテトラメトキシシラン４３４．２ｇ（２．８６モル）、および水酸化カルシウム１．５ｇを添加して、この系をテトラメトキシシランの還流温度で３時間加熱攪拌した。その後、この系から水酸化カルシウムを濾別して、この濾液を減圧下で加熱することにより、９５～９９℃／１ｍｍＨｇの留分３８６ｇ（通算収率＝２５重量％）を得た。この留分の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１２】



で表される１，１，１－トリメトキシ－９－ビニル－オクタメチルペンタシロキサン９４．５重量％、式：

【化１３】



で表される１，９－ジビニル－デカメチルペンタシロキサン３．３重量％、およびその他の成分２．２重量％からなるオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００１９】

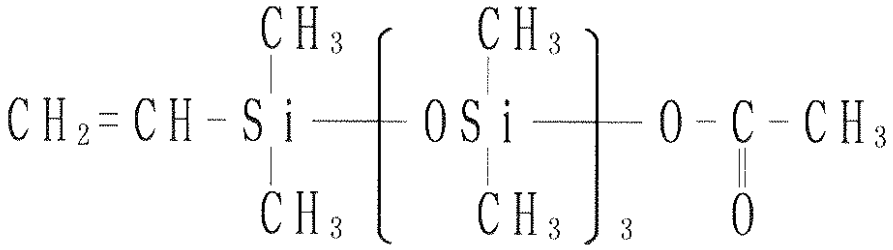
［実施例２］

攪拌装置付の４つ口フラスコに、酢酸ナトリウム５９．９ｇ（０．７３モル）およびトルエン５０ｇを投入して、この系をトルエンの還流温度で３０分間加熱攪拌して共沸脱水した。その後、この系にジメチルビニルクロロシラン８０ｇ（０．６６モル）を滴下した。滴下終了後、この系を１１０℃で１０分間加熱攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、ジメチルビニルクロロシランのピークは消失していた。その後、この系から副生した塩化ナトリウムと未反応の酢酸ナトリウムを濾別してトルエン溶液を得た。このトルエン溶液の一部を採取して、トルエンを除去した後、これをＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、ジメチルビニルアセトキシシラン（トルエン溶液における、このシランのＧＬＣ純度＝５９．１重量％）のトルエン溶液であることが判明した。

【００２０】

次いで、このジメチルビニルアセトキシシランのトルエン溶液の全量にヘキサメチルシクロトリシロキサン１４７．４ｇ（０．６６モル）、および塩化亜鉛２．４３ｇを添加して、この系を１１０～１２５℃で１１時間加熱攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、ジメチルビニルアセトキシシランがオルガノシロキサンオリゴマーへと転化した率（反応率）は８５％であった。その後、この系から塩化亜鉛を濾別してトルエン溶液を得た。このトルエン溶液の一部を採取して、トルエンを除去した後、これをＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１４】

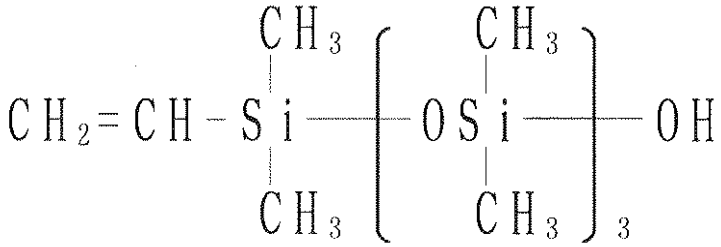


で表される１－アセトキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（トルエン溶液における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝３９．５重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物のトルエン溶液であることが判明した。

【００２１】

このオルガノシロキサンオリゴマー混合物のトルエン溶液の全量に水２００ｍｌ、炭酸水素ナトリウム６１．３ｇ（０．７３モル）、およびトリエチルアミン４．１ｇ（４０．６ミリモル）を添加して、この系を室温で５時間攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、１－アセトキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。その後、この系から水を除去して、得られたトルエン溶液を２回水洗した。このトルエン溶液をエバポレーターで減圧下に加熱してトルエンを留去することにより液状物を得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１５】

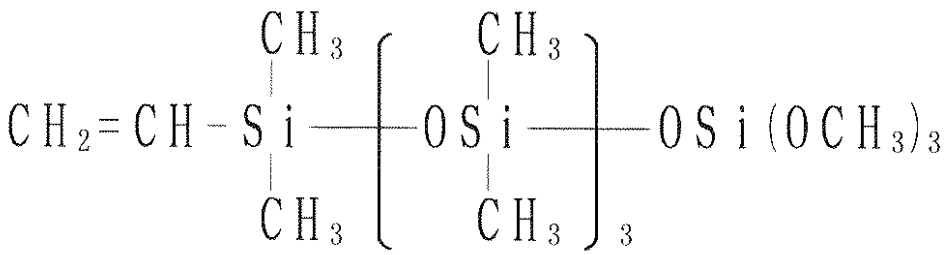


で表される１－ヒドロキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝７３．２重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００２２】

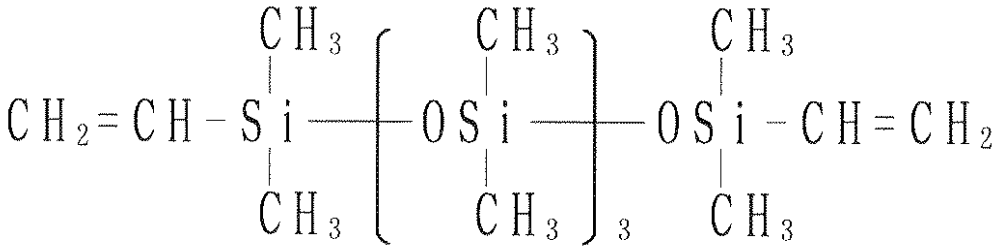
このオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量にテトラメトキシシラン１２２．２ｇ（０．８０モル）、および水酸化カルシウム０．４３ｇを添加して、この系をテトラメトキシシランの還流温度で１時間加熱攪拌した。その後、この系から水酸化カルシウムを濾別して、この濾液を減圧下で加熱することにより、９１～９５℃／１ｍｍＨｇの留分１１５ｇ（通算収率＝３９重量％）を得た。この留分の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１６】



で表される１，１，１－トリメトキシ－９－ビニル－オクタメチルペンタシロキサン９６．６重量％、式：

【化１７】



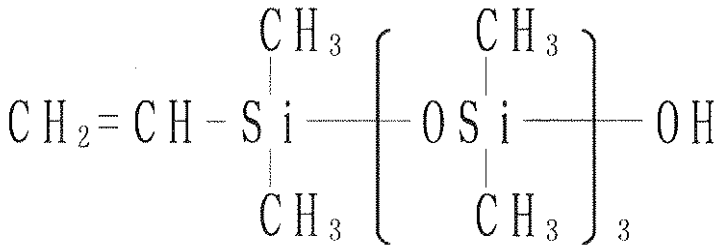
で表される１，９－ジビニル－デカメチルペンタシロキサン０．４重量％、およびその他の成分３．０重量％からなるオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００２３】

［実施例３］

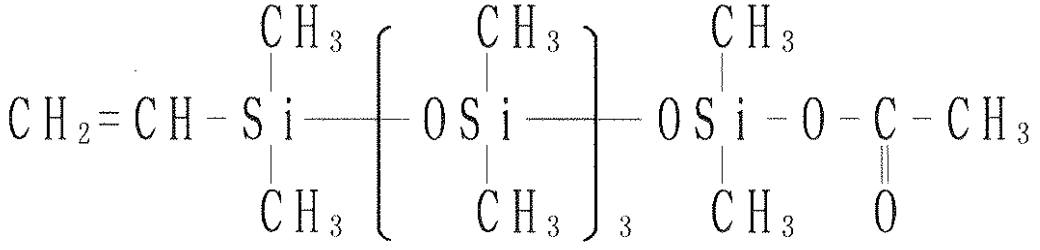
実施例２と同様にして調製した、式：

【化１８】



で表される１－ヒドロキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝７３．２重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量にジメチルジアセトキシシラン３３２．８ｇ（１．６モル）、およびトリエチルアミン８９．０ｇ（０．８８モル）を添加して、この系を８０℃で３時間加熱攪拌した。この反応混合物をＧＬＣで分析したところ、１－ヒドロキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。その後、この系を減圧下に加熱して低沸点成分を留去することにより液状物１５０ｇを得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化１９】



で表される１－アセトキシ－９－ビニル－デカメチルペンタシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝９６重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

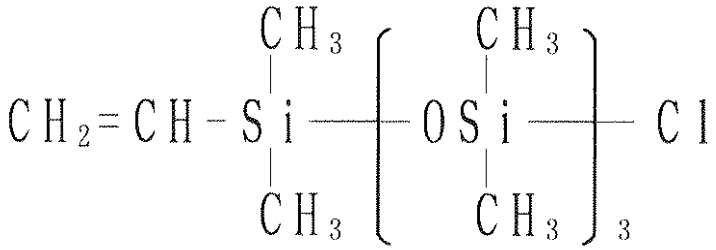
【００２４】

［比較例１］

攪拌装置付きの４つ口フラスコに、ジメチルビニルクロロシラン１１５３．７ｇ（９．６モル）、ヘキサメチルシクロトリシロキサン２１３０ｇ（９．６モル）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド６５．１ｇ、およびアセトニトリル６５１ｇを投入して、この系を室温で

５時間攪拌した。その後、この系を２０ｍｍＨｇの減圧下で９０℃まで加熱して低沸点成分を留去することにより液状物３１００ｇを得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２０】

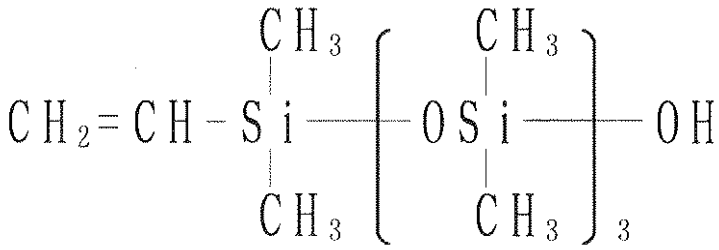


で表される１－クロロ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝４９．８重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００２５】

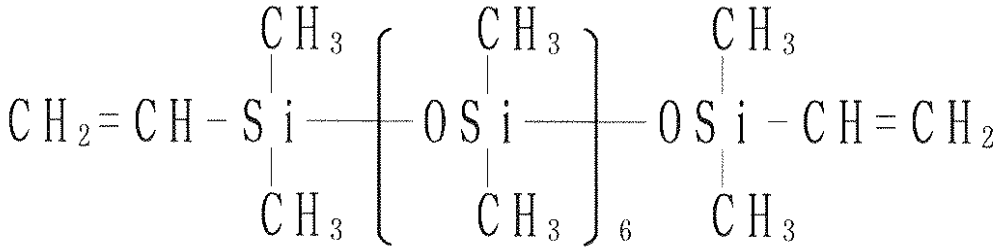
次に、攪拌装置付きの別の４つ口フラスコに水４０００ｍｌ、トルエン２００ｍｌ、および炭酸水素ナトリウム１１００ｇ（１３．１４モル）を投入した。この系を攪拌しながら滴下ロートより上記のオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量をトルエン８００ｍｌに溶解したトルエン溶液を滴下した。滴下終了後、この系から水を除去して、得られたトルエン溶液を２回水洗した。このトルエン溶液の一部を採取して、トルエンを除去した後、これをＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２１】



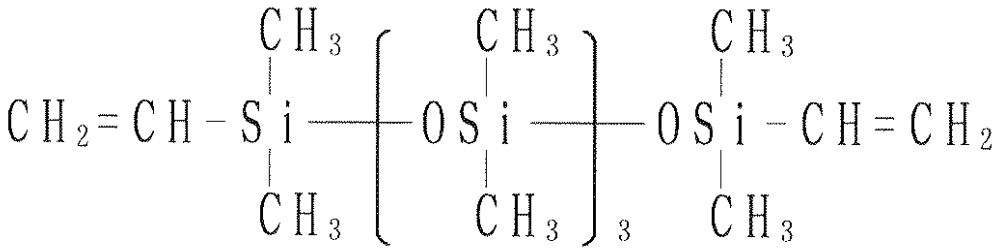
で表される１－ヒドロキシ－７－ビニル－オクタメチルテトラシロキサンの約４３重量％が縮合反応により二量化して、式：

【化２２】



で表される１，１４－ジビニル－ヘキサデカメチルオクタシロキサンを生成したことが判明した。また、このシロキサン結合が再配列したために、式：

【化２３】

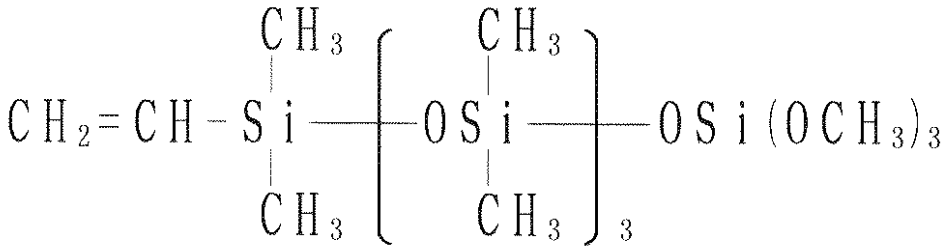


で表される１，９－ジビニル－デカメチルペンタシロキサンが生成していることも判明した。このトルエン溶液をエバポレーターで減圧下に加熱してトルエンを留去することにより液状物４２４６ｇを得た。

【００２６】

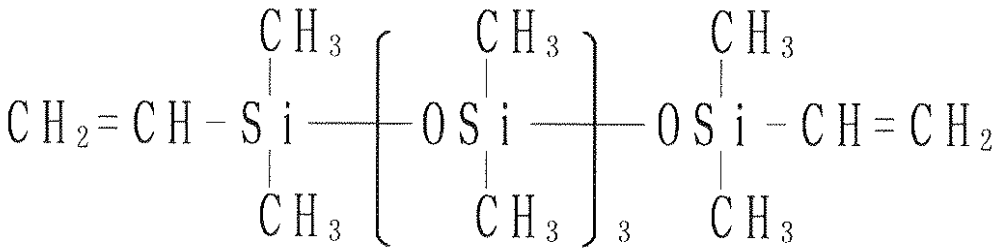
次に、この液状物２１７３ｇにテトラメトキシシラン１１７６ｇ（７．７モル）、および水酸化カルシウム７．０５ｇを添加して、この系をテトラメトキシシランの還流温度で９時間加熱撹拌した。その後、この系から水酸化カルシウムを濾別して、この濾液を減圧下で加熱することにより、８９．５℃～９０℃／１ｍｍＨｇの留分１５０ｇを得た。この留分の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２４】



で表される１，１，１－トリメトキシ－９－ビニル－オクタメチルペンタシロキサン８０．６重量％、式：

【化２５】



で表される１，９－ジビニル－デカメチルペンタシロキサン１０．１重量％、およびその他の成分９．３重量％からなるオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。この１，１，１－トリメトキシ－９－ビニル－オクタメチルペンタシロキサンの純度が低い原因としては、加水分解の際に縮合反応により二量化したり、また、このシロキサン結合が再配列したためであると推定される。

【００２７】

［実施例４］

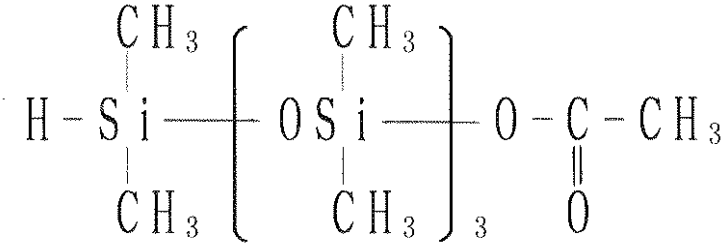
撹拌装置付の４つ口フラスコに、酢酸ナトリウム５７．２ｇ（０．７０モル）、およびトルエン４５ｇを投入して、この系をトルエンの還流温度で３０分間加熱撹拌して共沸脱水した。その後、この系にジメチルクロロシラン６２．７ｇ（０．６６モル）を滴下した。滴下終了後、この系を９０℃で１５分間加熱撹拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、ジメチルクロロシランのピークは消失していた。その後、この系から副生した塩化ナトリウムと未反応の酢酸ナトリウムを濾別してトルエン溶液を得た。こ

のトルエン溶液の一部を採取して、トルエンを除去した後、これをＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところジメチルアセトキシシラン（トルエン溶液における、このシランのＧＬＣ純度＝５７．９重量％）のトルエン溶液であることが判明した。

【００２８】

次いで、このジメチルアセトキシシランのトルエン溶液の全量にヘキサメチルシクロトリシロキサン１４７．４ｇ（０．６６モル）、およびトリフルオロメタンスルホン酸０．４ｇ（２．７ミリモル）を添加して、この系を３０℃で５．５時間攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、ジメチルアセトキシシランがオルガノシロキサンオリゴマーへと転化した率（反応率）は９２％であった。その後、この系にヘキサメチルジシラザン０．６ｇ（４．０ミリモル）を添加することによりトリフルオロメタンスルホン酸を中和した後、この系から副生したトリフルオロメタンスルホン酸のアンモニウム塩をデカンテーションにより除いてトルエン溶液を得た。このトルエン溶液の一部を採取して、トルエンを除去した後、これをＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２６】

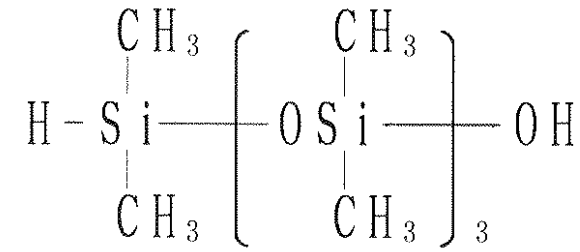


で表される１－アセトキシ－オクタメチルテトラシロキサン（トルエン溶液における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝４９．４重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物のトルエン溶液であることが判明した。

【００２９】

このオルガノシロキサンオリゴマー混合物のトルエン溶液の全量に水１５０ｍｌ、炭酸水素ナトリウム５０．２ｇ（０．６モル）、およびトリエチルアミン３．０ｇ（２９．９ミリモル）を添加して、この系を室温で４時間攪拌した。この系をＧＬＣにより分析したところ、１－アセトキシ－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。その後、この系から水を除去して、得られたトルエン溶液を２回水洗した。このトルエン溶液をエバポレーターで減圧下に加熱してトルエンを留去することにより液状物を得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２７】



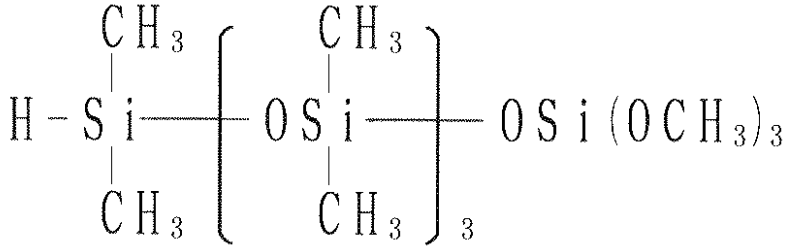
で表される１－ヒドロキシ－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝７８．１重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００３０】

このオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量にテトラメトキシシラン８１．７ｇ（０．５４モル）、および水酸化カルシウム０．３２ｇを添加して、この系をテトラメトキシ

シランの還流温度で１０分間加熱攪拌した。その後、この系から水酸化カルシウムを濾別して、この濾液を減圧下で加熱することにより、８０～８７℃／１ｍｍＨｇの留分１２２ｇ（通算収率＝４４重量％）を得た。この留分の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２８】



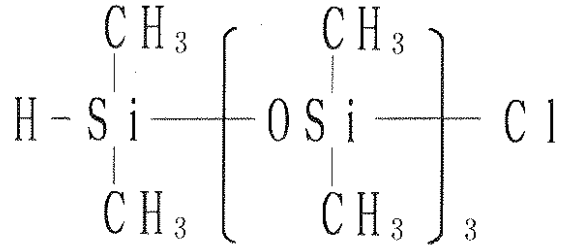
で表される１，１，１－トリメトキシ－オクタメチルペンタシロキサン９６．３重量％、およびその他の成分３．７重量％からなるオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００３１】

［実施例５］

攪拌装置付の４つ口フラスコに、ジメチルクロロシラン４７．３ｇ（０．５モル）、ヘキサメチルシクロトリシロキサン１１１．３ｇ（０．５モル）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３．４ｇ、およびアセトニトリル３４ｇを投入して、この系を室温で１時間攪拌した。その後、この系を２０ｍｍＨｇの減圧下で８０℃まで加熱して低沸点成分を留去することにより液状物を得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化２９】

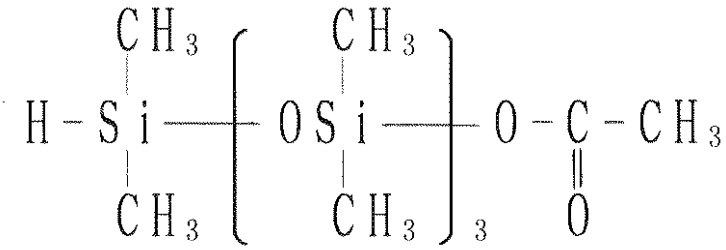


で表される１－クロロ－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝８６重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００３２】

続いて、水分離管、攪拌装置、およびジムロート冷却器を備えた別の４つ口フラスコに酢酸ナトリウム４６．２ｇ（０．５５モル）、およびトルエン２００ｍｌを投入して、この系をトルエンの還流温度で３０分間加熱攪拌して共沸脱水した。その後、この系に上記のオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量を滴下して、この系を９５℃で５分間加熱攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、１－クロロ－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。その後、この系から副生した塩化ナトリウムと未反応の酢酸ナトリウムを濾別してトルエン溶液を得た。このトルエン溶液の一部を採取して、このトルエン溶液を減圧下で加熱することにより、６４～６７℃／１ｍｍＨｇの留分１０８ｇを得た。この留分の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化３０】

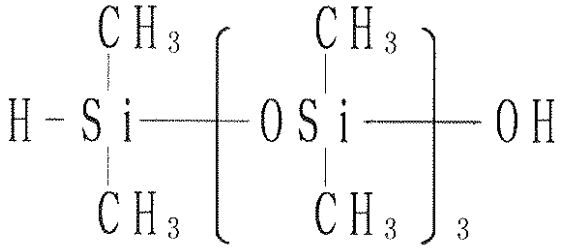


で表される１－アセトキシ－オクタメチルテトラシロキサン９８．６重量％、およびその他の成分１．４重量％からなるオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００３３】

このオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量をトルエン１００ｍｌに溶解して、これに水４５０ｍｌ、炭酸水素ナトリウム４６．２ｇ（０．５５モル）、およびトリエチルアミン２．５ｇ（２５ミリモル）を添加して、この系を室温で４時間攪拌した。この反応混合物の一部をＧＬＣにより分析したところ、１－アセトキシ－オクタメチルテトラシロキサンのピークは消失していた。その後、この系から水を除去して、得られたトルエン溶液を２回水洗した。このトルエン溶液をエバポレーターで減圧下に加熱してトルエンを留去することにより液状物を得た。この液状物の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化３１】

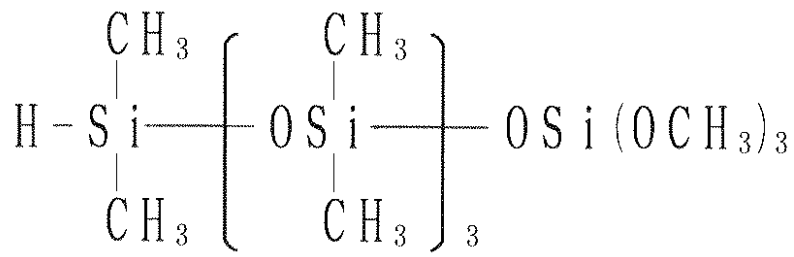


で表される１－ヒドロキシ－オクタメチルテトラシロキサン（オルガノシロキサンオリゴマー混合物における、このシロキサンのＧＬＣ純度＝８８．０重量％）を主成分とするオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００３４】

このオルガノシロキサンオリゴマー混合物の全量にテトラメトキシシラン８３．６ｇ（０．５５モル）、および水酸化カルシウム２．２ｇを添加して、この系をテトラメトキシシランの還流温度で７時間加熱攪拌した。その後、この系から水酸化カルシウムを濾別して、この濾液を減圧下で加熱することにより、９２～９６℃／２ｍｍＨｇの留分１０２ｇ（通算収率＝４９重量％）を得た。この留分の一部をＧＬＣ、ＩＲ、ＮＭＲ、およびＧＣ－ＭＳにより分析したところ、式：

【化３２】



で表される１，１，１－トリメトキシ－オクタメチルペンタシロキサン９９．２重量％、およびその他の成分０．８重量％からなるオルガノシロキサンオリゴマー混合物であることが判明した。

【００３５】
【発明の効果】
本発明の製造方法は、一方の分子鎖末端のケイ素原子に水素原子、または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が結合し、他方の分子鎖末端のケイ素原子に加水分解性の基が結合したオルガノペンタシロキサンを純度良く製造することができるという特徴がある。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07F 7/12
C07F 7/18