

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10623

(P2004-10623A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 77/44

F I

C08G 77/44

テーマコード (参考)

4 J O 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-161377 (P2002-161377)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成14年6月3日(2002.6.3)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
		(72) 発明者	高橋 政晴 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越 化学工業株式会社群馬事業所内
		(72) 発明者	萩原 裕 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越 化学工業株式会社群馬事業所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサンの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】両末端シラノールシロキサンを、熱分解性重合触媒の存在下で末端がトリオルガノシリル基で封鎖された線状オルガノシロキサンと共に常圧未満の減圧下で重合させて、末端が上記トリオルガノシリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンを製造することを特徴とするオルガノポリシロキサンの製造方法。

【効果】本発明のオルガノポリシロキサンの製造方法によれば、両末端シラノールシロキサンを主原料とした反応において、簡単な工程で、設備の腐食等のおそれもなく、なおかつ、オルガノポリシロキサン末端単位にヒドロキシル基がほとんど無いオルガノポリシロキサンを製造できる。それ故、シリコーンゴム組成物の成分としてシリカ等の補強剤と共に配合しても、クレープハードニング現象などの生じることのない高品質なオルガノポリシロキサンを工業的に有利に製造することができる。

【選択図】 な し

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

両末端シラノールシロキサンを、熱分解性重合触媒の存在下で末端がトリオルガノシリル基で封鎖された線状オルガノシロキサンと共に常圧未満の減圧下で重合させて、末端が上記トリオルガノシリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンを製造することを特徴とするオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項 2】

重合反応を 100 mmHg 以下の減圧下で行う請求項 1 記載のオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項 3】

重合触媒が水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム又はそれらのジメチルポリシロキサネートである請求項 1 又は 2 記載のオルガノポリシロキサンの製造方法。

10

【請求項 4】

得られるオルガノポリシロキサンが生ゴム状である請求項 1、2 又は 3 記載のオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項 5】

得られるオルガノポリシロキサンの相対粘度比が 1.05 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のオルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、両末端シラノールシロキサンを主原料とし、末端単位の水酸基（シラノール基）含有量が少なく、各種シリコンゴム組成物の成分として好適なオルガノポリシロキサンを簡単な工程で製造することができるオルガノポリシロキサンの製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

オルガノポリシロキサンの製造方法としては、クロロシランを加水分解し、得られたハイドロリゼート、両末端シラノールシロキサンを更にアルカリクラッキング・蒸留して環状オルガノシロキサンを得、これをアルカリ触媒の存在下で重合後、触媒を中和・失活させ、生成物中の低揮発分を溜去する方法が知られている。しかし、環状オルガノシロキサンを得るためにはアルカリクラッキング・蒸留工程を経なければならず、工程が長くなり、またコスト的にも高くなるといった欠点がある。そのため、両末端シラノールシロキサンから直接オルガノポリシロキサンを製造することができれば、工程が簡略化され、望ましい。

30

【0003】

上記オルガノポリシロキサンの製造において、一般的にアルカリ触媒が重合触媒として用いられているが、触媒の種類に応じて酸性中和剤、例えば、酢酸やリン酸、エチレンクロロヒドリン、二酸化炭素等による中和の必要がある。このとき、中和剤が不足しているとアルカリ触媒が残存し、過剰だと中和剤が残るため、得られるオルガノポリシロキサンの熱安定性がばらつくといった欠点がある。このような中和工程を省略するためには、熱分解性の重合触媒を用いることが望ましく、例えば、水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウムのジメチルポリシロキサネートを用いた場合、130 ~ 150 に加熱することで残存する触媒を失活させることができる。

40

【0004】

また、オルガノポリシロキサンの製造においては、末端をトリオルガノシリル基で封鎖するための末端停止剤を用いても原料中に含まれる微量水分が末端停止剤として作用するため、所望の末端単位にそぐわず、得られるオルガノポリシロキサンの末端単位に水酸基（シラノール基）が形成されたオルガノポリシロキサンが含有される。このように

50

生成した末端ヒドロキシル基（シラノール基）を有する高分子量のオルガノポリシロキサンは、シリコーンゴムコンパウンドに調製したとき、経時変化によるコンパウンドのクレープハードニング現象を発生させる原因となる。このようにクレープハードニングを生じたコンパウンドは、使用前に再度強力なせん断力を与え、初期の状態に近づけなければならないという問題があった。

【0005】

従って、主原料である環状オルガノシロキサンや低分子量の線状オルガノポリシロキサン中の微量な水分を除去するため、窒素などの不活性ガスを吹き込み、100以上の温度を保つことにより、これらを除去する必要がある。

【0006】

一方、末端単位の水素含有量が少ないオルガノポリシロキサンを簡単な工程で効率的に製造する方法として、減圧下での重合がある。環状オルガノシロキサンをアルカリ性触媒の存在下で、末端がトリオルガノシリル基で封鎖された低分子量の線状オルガノポリシロキサンと共に重合させてオルガノポリシロキサンを製造する方法において、重合反応を常圧未満の減圧下で行うことにより、末端単位にヒドロキシル基をほとんど含まないオルガノポリシロキサンを製造する方法が既に確立されている。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、従来末端ヒドロキシル基の少ないオルガノポリシロキサンを得るには不利とされた両末端シラノールシロキサンを主原料とし、熱分解性触媒の存在下でオルガノポリシロキサンを製造する方法において、実質的にシラノール基を含有するオルガノポリシロキサンを含まない末端がトリオルガノシリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、両末端シラノールシロキサンを主原料とし、末端がトリオルガノシリル基で封鎖された線状オルガノポリシロキサンと共に重合させてオルガノポリシロキサンを製造する場合に、重合触媒として熱分解性触媒を用い、重合反応を常圧未満の減圧下、好ましくは100mmHg以下で行うことにより、末端が上記トリオルガノシリル基で封鎖され、末端がヒドロキシル基（シラノール基）であるオルガノポリシロキサンをほとんど含まないオルガノポリシロキサンを簡単な工程で、しかも設備の腐食などの問題もなく工業的に有利に製造できること、また、この方法で得られるオルガノポリシロキサンはシリコーンゴム組成物の成分としてシリカ等の補強剤と共に配合してもクレープハードニング現象などが生じがたいことから、シリコーンゴム組成物用成分として幅広く利用できることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】

従って、本発明は、両末端シラノールシロキサンを熱分解性重合触媒の存在下で末端がトリオルガノシリル基で封鎖された線状オルガノシロキサンと共に常圧未満の減圧下で重合させて、末端が上記トリオルガノシリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンを製造することを特徴とするオルガノポリシロキサンの製造方法を提供する。

【0010】

以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明のオルガノポリシロキサンの製造方法は、両末端シラノールシロキサンを熱分解性触媒の存在下で、重合反応を常圧未満の減圧下、好ましくは100mmHg以下の条件の下、末端がトリオルガノシリル基で封鎖された線状オルガノポリシロキサンと共に重合してオルガノポリシロキサン、特に生ゴム状のオルガノポリシロキサンを得るものである。

【0011】

両末端シラノールシロキサンとしては、直鎖状で両末端にシラノール基を有するものであれば特に制限されないが、下記式(1)で示されるものが好適に使用できる。

【0012】

【化1】

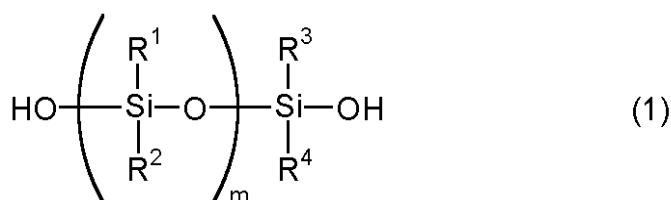
10

20

30

40

50



【0013】

上記式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ互いに同一又は異種の非置換又は置換一価炭化水素基を表し、 m は2~2,000、好ましくは5~1,000、特に好ましくは10~500の整数である。この場合、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ としては、炭素数1~12、特に1~10の非置換又は置換一価炭化水素基が好ましく、例えばメチル基等のアルキル基やビニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基等が望ましく、特にメチル基、ビニル基、フェニル基が好ましい。

10

【0014】

この場合、本発明においては、上記末端シラノールシロキサンに加えて、環状オルガノポリシロキサンを加えてもよい。

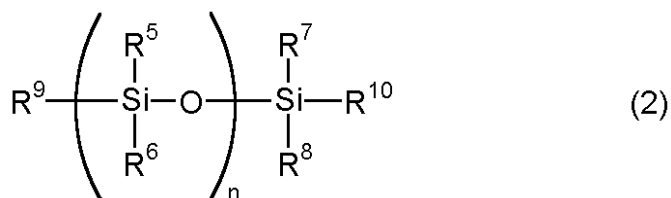
【0015】

また、線状オルガノポリシロキサンは、末端停止剤として、得られるオルガノポリシロキサンの重合度を調整する作用を有するもので、下記式(2)で示される末端がトリオルガノシリル基で封鎖されたものが好適に使用される。

20

【0016】

【化2】



【0017】

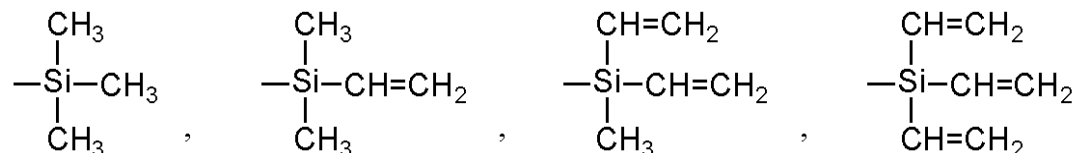
上記式(2)において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ互いに同一又は異種の非置換又は置換一価炭化水素基を表し、 n は1~2,000、好ましくは2~1,000、特に好ましくは5~800の整数である。この $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ の一価炭化水素基としては、炭素数1~12のものであり、特にメチル基等のアルキル基が好ましい。 R^9 、 R^{10} としては、炭素数1~5のアルキル基、アルケニル基が好ましく、特にビニル基、メチル基が好ましい。

30

【0018】

この末端封止基としては下記に示すもの等が好ましい。

【化3】



40

【0019】

上記式(2)の線状オルガノポリシロキサンの使用量は、目的とするオルガノポリシロキサンの重合度や使用する線状オルガノポリシロキサンの重合度により選択されるが、両末端シラノールシロキサン100重量部に対して、0.1~10重量部、特に1~5重量部が好ましい。

【0020】

熱分解性重合触媒としては、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$ 等の第4級ホスホニウムや $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 等の第4級アンモニウム、また、それらのシラノレートなどが好ましい。こ

50

これらの重合触媒は、熱分解により失活させることができる。本発明では、水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウムや水酸化テトラメチルアンモニウム、また、それらのジメチルポリシロキサネートが好適に使用される。

【0021】

熱分解性重合触媒の使用量は、触媒量であり、両末端シラノールシロキサン100重量部に対して、熱分解性重合触媒として0.0001~0.1重量部、特に0.001~0.05重量部であることが好ましい。

【0022】

本発明方法では、重合反応を常圧より低い圧力下で行うことにより、重合反応と同時に反応系内に存在又は生成される水分を効率よく除去することができるもので、重合温度は好ましくは80以上、特に好ましくは80~130、とりわけ100~110、減圧度は好ましくは100mmHg以下、より好ましくは50mmHg以下である。圧力が常圧以上では水分を十分に除去できず、末端単位のヒドロキシル基が生成してしまい、本発明の目的を達成することができない。

【0023】

上記重合反応終了後は、熱分解性重合触媒の熱分解温度以上、特に130~180の高温に加熱して、残存する触媒を熱分解により失活させることが好ましい。更に、熱分解性重合触媒を失活させた後は、ストリッピング等により低揮発分を溜去することが好ましい。

【0024】

本発明の製造方法では、末端がトリオルガノシリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサン、好ましくは生ゴム状(通常重合度3,000以上)のオルガノポリシロキサンを得ることができる。なお、その上限は特に制限されないが、通常20,000程度である。

【0025】

本発明においては、その末端が、上記末端封止剤の線状オルガノポリシロキサンのトリオルガノシリル基(式(2)における-SiR⁵R⁶R⁹又は-SiR⁷R⁸R¹⁰)で封鎖されたもので、末端がシラノール基であるオルガノポリシロキサンを実質的に含まないものであり、特に、後述する方法で測定される相対粘度比が1.05以下のものを得ることができる。

【0026】

【実施例】

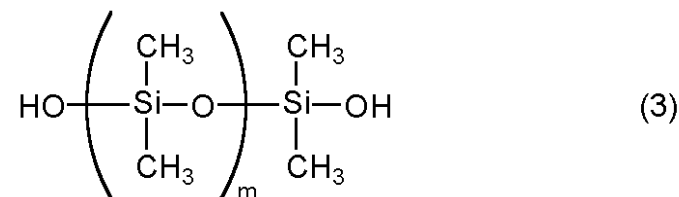
以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0027】

[実施例1]

高粘度流体を攪拌するのに十分な攪拌モーター、攪拌翼を備えた4Lのステンレススチール製反応器に、下記式(3)

【化4】



におけるmが10~30である両末端シラノールジメチルシロキサン1,730g、粘度が60csであるビニルジメチルシリル基末端ポリジメチルシロキサン7gを仕込み、約1時間かけて105に昇温した。温度が105に到達してから1時間保持した後、熱分解性触媒として水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウムを10%含有するジメチルポリシロキサネート2.8gを添加して反応器内の圧力を50mmHg、温度を105に保ちながら重合反応させた。内容物が十分に高分子化したことが確認された後、反応器内の

圧力を 3 mmHg 以下にし、30 分保持した。その後、反応器内の圧力を 100 mmHg に保ちながら約 1 時間かけて 150 °C まで昇温し、150 ~ 160 °C で 30 分保持して水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウムを熱分解させた。次いで、反応器内の圧力を 3 mmHg 以下にし、約 1 時間かけて低揮発分を溜去した。

重合時間と共に粘度が上昇し、2 時間の重合後に得られたオルガノポリシロキサンは、平均重合度 5,000 以上の無色透明の生ゴム状生成物であった (GPC により重合度確認)。

【0028】

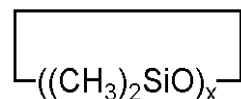
得られたオルガノポリシロキサン 10 g をトルエン 90 g に溶解し、25 °C において粘度を測定した (粘度 1)。更に、このトルエン溶液にテトラメトキシシラン 0.5 g とテトラプロピルチタネート 4 滴を添加・攪拌して 1 時間静置させた後、再度粘度を測定した (粘度 2)。その結果、相対粘度比 (粘度 2 / 粘度 1) は 1.00 であった。このように相対粘度比がほぼ 1 であることは、オルガノポリシロキサン中にヒドロキシル基がほとんど存在しないことによりテトラメトキシシランのメトキシ基とヒドロキシル基との縮合反応が行われず、粘度変化がなかったということの意味する。

【0029】

[実施例 2]

実施例 1 で使用した 4 L のステンレススチール製反応器に、上記式 (3) における m が 10 ~ 30 である両末端シラノールジメチルシロキサンと下記式 (4)

【化 5】



(4)

における x が 3 ~ 6 である環状オルガノシロキサンの混合物 (重量比 65 : 35) 1,730 g、粘度が 60 cS であるビニルジメチルシリル基末端ポリジメチルシロキサン 7 g を仕込み、約 1 時間かけて 105 °C に昇温した。温度が 105 °C に到達してから 1 時間保持した後、熱分解性触媒として水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウムを 10% 含有するジメチルポリシロキサネート 2.8 g を添加して反応器内の圧力を 50 mmHg、温度を 105 °C に保ちながら重合反応させた。内容物が十分に高分子化したことが確認された後、反応器内の圧力を 3 mmHg 以下にし、30 分保持した。その後、反応器内の圧力を 100 mmHg に保ちながら約 1 時間かけて 150 °C まで昇温し、150 ~ 160 °C で 30 分保持して水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウムを熱分解させた。次いで、反応器内の圧力を 3 mmHg 以下にし、約 1 時間かけて低揮発分を溜去した。

【0030】

得られたオルガノポリシロキサンは、実施例 1 と同様に平均重合度 5,000 以上の無色透明の生ゴム状生成物であった (GPC により重合度確認)。

実施例 1 と同様に相対粘度比を測定したところ、1.00 となり、オルガノポリシロキサン中にヒドロキシル基がほとんど存在しないことが確認された。

【0031】

[実施例 3]

実施例 1 と同様の重合実験を熱分解性触媒として 40% 水酸化テトラ - n - ブチルホスホニウム水溶液 0.71 g を用いて行った。

得られたオルガノポリシロキサンは、実施例 1 と同様に平均重合度 5,000 以上の無色透明の生ゴム状生成物であった。

実施例 1 と同様に相対粘度比を測定したところ、1.00 となり、オルガノポリシロキサン中にヒドロキシル基がほとんど存在しないことが確認された。

【0032】

[実施例 4]

実施例 2 と同様の重合実験を熱分解性触媒として 15% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 0.62 g を用いて行った。

10

20

30

40

50

得られたオルガノポリシロキサンは、実施例 2 と同様に平均重合度 5 , 0 0 0 以上の無色透明の生ゴム状生成物であった。

実施例 1 と同様に相対粘度比を測定したところ、1 . 0 1 となり、オルガノポリシロキサン中にヒドロキシル基がほとんど存在しないことが確認された。

【 0 0 3 3 】

[実施例 5]

実施例 1 において末端停止剤を粘度が 1 , 0 0 0 c s であるビニルジメチルシリル基末端ポリジメチルシロキサン 7 0 g とした以外は同様の重合実験を行った。

重合時間と共に粘度が上昇し、2 時間の重合後に得られたオルガノポリシロキサンは、実施例 1 と同様に平均重合度 5 , 0 0 0 以上の無色透明の生ゴム状生成物であった (G P C 10
により重合度確認) 。

実施例 1 と同様に相対粘度比を測定したところ、1 . 0 0 となり、オルガノポリシロキサン中にヒドロキシル基がほとんど存在しないことが確認された。

【 0 0 3 4 】

[比較例 1]

実施例 1 と同様の重合実験を常圧下で重合反応させて行った。

得られたオルガノポリシロキサンは、実施例 1 と同様に平均重合度 5 , 0 0 0 以上の無色透明の生ゴム状生成物であった。

実施例 1 と同様に相対粘度比を測定したところ、1 . 3 0 となり、オルガノポリシロキサン中のヒドロキシル基の生成を防止できないことが確認された。よって、シリコーンゴム 20
組成物の成分としてシリカ等の補強剤と共に配合した際、クレープハードニング現象を生じるオルガノポリシロキサンとなる。

【 0 0 3 5 】

【 発明の効果 】

本発明のオルガノポリシロキサンの製造方法によれば、両末端シラノールシロキサンを主原料とした反応において、簡単な工程で、設備の腐食等のおそれもなく、なおかつ、オルガノポリシロキサン末端単位にヒドロキシル基がほとんど無いオルガノポリシロキサンを製造できる。それ故、シリコーンゴム組成物の成分としてシリカ等の補強剤と共に配合しても、クレープハードニング現象などの生じることのない高品質なオルガノポリシロキサンを工業的に有利に製造することができる。 30

フロントページの続き

(72)発明者 須藤 智彦

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

Fターム(参考) 4J035 GA01 GB02 GB03 GB08