

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875314号  
(P4875314)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 77/38 (2006.01)

C O 8 G 77/38

C O 8 G 77/46 (2006.01)

C O 8 G 77/46

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2005-103651 (P2005-103651)  
(22) 出願日 平成17年3月31日(2005.3.31)  
(65) 公開番号 特開2006-282820 (P2006-282820A)  
(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)  
審査請求日 平成20年3月18日(2008.3.18)

(73) 特許権者 000110077  
東レ・ダウコーニング株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号  
(72) 発明者 庄司 博昭  
東京都大田区南雪谷2-2-4-402  
(72) 発明者 日野 賢一  
神奈川県横浜市中区野毛町4-173-2  
-609

審査官 前田 孝泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機変性シリコンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 分子鎖両末端 S i H 基含有オルガノポリシロキサンと (B) 分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルとのヒドロシリル化反応工程後、加熱減圧下で蒸留により、未反応の原料や使用した溶媒等の低沸物を除去する精製工程を行うオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造方法であって、該精製工程前の反応混合物に (C) 炭素数 2 ~ 4 のオレフィン を、ヒドロシリル化反応工程後かつ該精製工程前に添加することを特徴とするオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造方法。

【請求項2】

(C) 成分が 1 - プロペンである、請求項1に記載のオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子鎖両末端 S i H 基含有オルガノポリシロキサンと分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルのヒドロシリル化反応によりオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造において、ヒドロシリル化反応工程後の加熱減圧による精製工程における増粘あるいはゲル化を抑制できることを特徴とするブロック共重合体の製造方法に関するものである。

10

20

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシ変性のシランまたはシロキサン、ポリエーテル変性のシランまたはシロキサン等の有機変性シリコーンは、樹脂改質剤、化粧品原料等に利用されている。このような有機変性シリコーンは、SiH基含有のシランまたはシロキサンと脂肪族不飽和結合を有するエポキシ化合物またはポリエーテルとのヒドロシリル化反応により調製される。その際、加熱減圧により未反応の原料や使用した溶媒等の低沸物を除去するための精製が行われるが、得られる有機変性シリコーンの増粘やゲル化を生じるという問題があった。

## 【0003】

このため、ヒドロシリル化反応工程後の加熱減圧による精製工程での有機変性シリコーンの増粘やゲル化を抑制するために、該精製工程前にベンゾチアゾールを添加すること（特許文献1参照）や第三級アミンを添加すること（特許文献2参照）が提案されている。

## 【0004】

しかし、これらの方法によっても、ヒドロシリル化反応工程後の加熱減圧による精製工程での有機変性シリコーンの増粘やゲル化を十分に抑制することはできなかった。

【特許文献1】特開昭50-65596号公報

【特許文献2】特開平4-352793号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、分子鎖両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルのヒドロシリル化反応によりオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造において、ヒドロシリル化反応工程後の加熱減圧による精製工程における増粘あるいはゲル化を抑制できることを特徴とするブロック共重合体の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の有機変性シリコーンの製造方法は、（A）分子鎖両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと（B）分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルとのヒドロシリル化反応工程後、加熱減圧下で蒸留により、未反応の原料や使用した溶媒等の低沸物を除去する精製工程を行うオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造方法であって、該精製工程前の反応混合物に（C）炭素数2～4のオレフィンを、ヒドロシリル化反応工程後かつ該精製工程前に添加することを特徴とするオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造方法であることを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の有機変性シリコーンの製造方法は、分子鎖両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルのヒドロシリル化反応によりオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造において、ヒドロシリル化反応工程後の加熱減圧による精製工程における増粘あるいはゲル化を抑制できるという特徴がある。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

（A）成分のシロキサンは分子鎖両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンであり、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状の分子構造を有するシロキサンが例示され、また、SiH基以外のケイ素原子結合の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の脂肪族不飽和結合を有さない置換

10

20

30

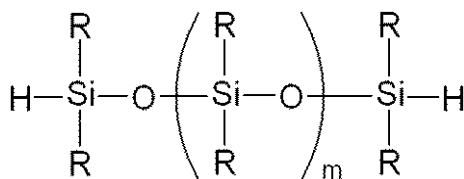
40

50

もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。このようなシロキサンとしては、次式で表されるシロキサンが例示される。なお、式中、Rは脂肪族不飽和結合を有さない置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、mは0以上の整数である。

【0010】

【化1】



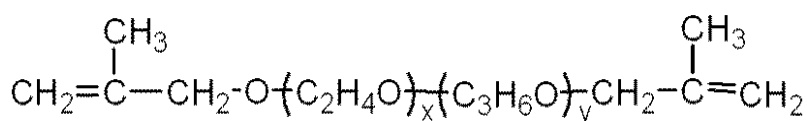
10

【0011】

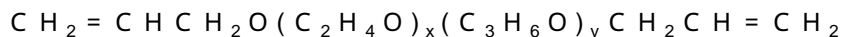
(B)成分の有機化合物は分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルである。このような(B)成分としては、次式で表される化合物が例示される。なお、式中、xは0以上の整数であり、yは0以上の整数であり、かつx+yは1以上の整数である。

【0012】

【化2】



20



【0013】

本発明の製造方法では、(A)成分として分子鎖両末端SiH基含有オルガノポリシロキサン、(B)成分として分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルをそれぞれ用いることが好ましい。これは、本発明の製造方法が、分子鎖両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと分子鎖両末端アルケニル基含有ポリエーテルのヒドロシリル化反応によりオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造において、特に、増粘あるいはゲル化を抑制することができるからである。

30

【0014】

(B)成分の添加量は、一般に、(A)成分中のSiH基のモル数に対して(B)成分中の脂肪族不飽和結合が1~3モルの範囲内となる量であることが好ましく、さらには、1~1.5モルの範囲内となる量であることが好ましい。

【0015】

(A)成分と(B)成分のヒドロシリル化反応工程は、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、室温から150程度の温度、好ましくは40~120程度の温度で行うことができる。このヒドロシリル化反応用触媒としては、白金系触媒、ルテニウム系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒、オスミウム系触媒、イリジウム系触媒が例示され、触媒活性の高さから、特に、白金系触媒が好適である。この白金系触媒としては、塩化白金酸；金属白金；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に金属白金を担持させたもの；白金のビニルシロキサン錯体、白金のホスフィン錯体、白金のホスファイト錯体、白金アルコール触媒が例示される。このヒドロシリル化反応用触媒の添加量は、原料の合計質量に対して、触媒中の金属原子が0.0001~0.1質量%程度となる量であることが好ましい。

40

【0016】

このヒドロシリル化反応工程において、必要に応じて溶媒を用いてもよい。使用可能な溶媒としては、エーテル；アセタール、シクロヘキサノン等のケトン；エステル；フェノール；エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ヘキサン、ヘプタン等の脂

50

肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ハロゲン化炭化水素；ジメチルポリシロキサンが例示される。

【 0 0 1 7 】

このヒドロシリル化反応工程の完了は、( A ) 成分中の S i H 基の反応率を求めることにより決定することができる。この反応率は 9 0 % 以上であることが好ましく、特に、9 5 % 以上であることが好ましい。この ( A ) 成分中の S i H 基の反応率を求める方法としては、例えば、反応混合物の一部を採取し、これに K O H のアルコール水溶液を加え、水素ガスの発生量を測定する方法が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

本発明の製造方法は、反応混合物に ( C ) 炭素数 2 ~ 4 のオレフィンを添加することにより、次いで行う加熱減圧での精製工程における増粘あるいはゲル化を抑制することを特徴とする。( C ) 成分のオレフィンとしては、エチレン、1 - プロペン、1 - ブテン、2 - ブテンが例示される。

【 0 0 1 9 】

( C ) 成分の添加量は特に限定されないが、原料である ( A ) 成分中の S i H 基のモル数の少なくとも 0 . 1 % に相当するモル数であることが好ましく、特に、少なくとも 1 . 0 % に相当するモル数であることが好ましい。( C ) 成分の添加後、反応混合物を加熱混合することが好ましい。また、その際の混合時間に限定は無く、必要に応じて減圧下で加熱してもよい。

【 0 0 2 0 】

次いで、本発明の製造方法では、加熱減圧下で蒸留により未反応の原料や使用した溶媒等の低沸物を除去することにより有機変性シリコーンを精製する。この精製工程は従来公知の方法により行なうことができる。

【 実施例 】

【 0 0 2 1 】

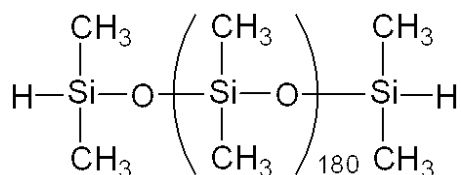
本発明の有機変性シリコーンの製造方法を実施例、比較例により詳細に説明する。なお、粘度は 2 5 における値である。

【 0 0 2 2 】

[ 実施例 1 ]

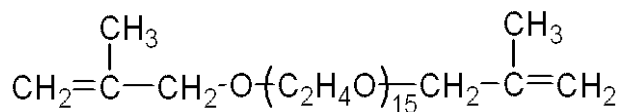
温度計、攪拌機、窒素ガス流入口、および冷却管を備えた 3 , 0 0 0 m l の四つ口セパラブルフラスコに、式：

【 化 1 8 】



で表される分子鎖両末端 S i H 基含有ジメチルポリシロキサン 7 2 4 g ( S i H 基のモル数 = 0 . 1 1 )、式：

【 化 1 9 】



で表される分子鎖両末端メタリル基含有ポリエーテル 4 3 . 3 g ( メタリル基のモル数 = 0 . 1 1 )、および流動イソパラフィン 1 2 3 2 . 7 g を仕込み、7 5 ~ 8 0 に加熱した。次に、1 0 質量 % - 塩化白金酸のイソプロパノール溶液を、仕込み原料の合計質量 ( 2 , 0 0 0 g ) に対して白金換算で 1 0 p p m となる量添加した後、7 5 ~ 8 0 で 2 時間反応させた。反応混合物の一部を採取し、K O H のアルコール水溶液との反応による水素ガス発生量により、前記ジメチルポリシロキサン中の S i H 基の反応率が 9 5 . 8 % であることを確認した。次いで、窒素ガス流入管より 1 - プロペンを 1 0 0 m l / 分で窒素ガ

10

20

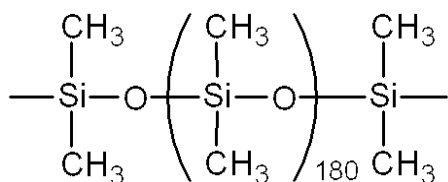
30

40

50

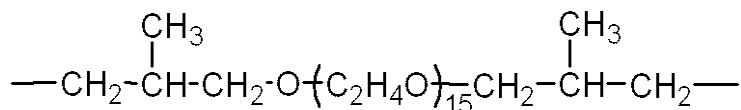
スと共に 1 時間吹き込み、さらに 1 時間攪拌した。1 - プロペンの使用量は 0.27 モルであった。その後、減圧下、120 ~ 125 に加熱し、さらにこの温度で 2 時間攪拌した。次に、反応混合物から未反応物等の低沸分を留去し、式：

【化 20】



で表されるジメチルポリシロキサン単位と式：

【化 21】



で表されるポリエーテル単位からなるポリエーテル変性シリコーンを調製した。得られたポリエーテル変性シリコーンにゲル状物の発生は観察されなかった。ろ過後のポリエーテル変性シリコーンの粘度は 18,000 mm<sup>2</sup>/s であり、数平均分子量は約 200,000 であった。

【0023】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、1 - プロペンを吹き込む代わりに 1 - オクテン 2.9 g (0.03 モル) を添加した以外は実施例 1 と同様にしてポリエーテル変性シリコーンを調製した。得られたポリエーテル変性シリコーンにゲル状物の発生は観察されず、ろ過後のポリエーテル変性シリコーンの粘度は 23,000 mm<sup>2</sup>/s であった。

【0024】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、1 - プロペンを吹き込む代わりにビニルトリメトキシシラン 2.9 g (0.02 モル) を添加した以外は実施例 1 と同様にしてポリエーテル変性シリコーンを調製した。得られたポリエーテル変性シリコーンにゲル状物の発生は観察されず、ろ過後のポリエーテル変性シリコーンの粘度は 22,000 mm<sup>2</sup>/s であった。

【0025】

〔比較例 3〕

実施例 1 において、1 - プロペンを加えない以外は実施例 1 と同様にしてポリエーテル変性シリコーンを調製しようとしたところ、低沸分を留去する際に粘度が上昇し、ついには全体がゲル化したため、ポリエーテル変性シリコーンを得ることはできなかった。

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明の有機変性シリコーンの製造方法は、ヒドロシリル化反応工程後の加熱減圧による精製工程での増粘あるいはゲル化を抑制できるので、ポリエーテル変性シリコーン等のオルガノポリシロキサン単位とポリエーテル単位からなるブロック共重合体の製造方法に適用できる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭56-038350(JP,A)  
特開平09-012725(JP,A)  
特開平02-302438(JP,A)  
特開平02-086627(JP,A)  
特開平02-041322(JP,A)  
特開平09-241382(JP,A)  
特表平11-505564(JP,A)  
特開昭63-273648(JP,A)  
特開平05-310943(JP,A)  
特開2003-048989(JP,A)  
特開2003-020337(JP,A)  
特開2003-313298(JP,A)  
特開平11-222556(JP,A)  
特開平09-151254(JP,A)  
特開2005-113138(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00 - 77/62  
C07F 7/02 - 7/21  
CA/REGISTRY(STN)