

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4426005号  
(P4426005)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int.Cl. F I  
C O 7 F 7/21 (2006.01) C O 7 F 7/21

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-353668	(73) 特許権者	590001418
(22) 出願日	平成10年12月14日(1998.12.14)		ダウ コーニング コーポレーション
(65) 公開番号	特開平11-279183		DOW CORNING CORPORA TION
(43) 公開日	平成11年10月12日(1999.10.12)		アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (
審査請求日	平成17年11月24日(2005.11.24)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	08/989676	(74) 代理人	230000722
(32) 優先日	平成9年12月12日(1997.12.12)		弁護士 ウオーレン・ジー・シミオール
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ダニエル グレイバー
			アメリカ合衆国ミシガン州48640 ミ ッドランド ペリン ロード 2355
		(72) 発明者	アーノルド ダブリュ ロマス
			アメリカ合衆国ミシガン州48652 ロ ーデス リベリー 4156

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カリウム・シラノレートの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体の水酸化カリウム成分と式  $(R^2)_2SiO)_n$  { 式中の n は 3 ~ 20 の整数であり、 $R^2$  は水素原子又は独立に選択した炭素数が 1 ~ 8 の置換又は非置換の一価の炭化水素基である } によって示されるポリオルガノシロキサン成分との混合物を、90 ~ 150 の温度で水と共沸混合物を生成する有機溶媒の共存下で反応させて、カリウム・シラノレートを生成することからなることを特徴とするカリウム・シラノレートの製造法。

【請求項2】

前記有機溶媒が前記水酸化カリウム成分とポリオルガノシロキサン成分との混合物を 10 ~ 40 重量% 含み、前記共沸混合物が 90 ~ 120 の範囲内の沸点を有することを特徴とする請求項1記載の製造法。

【請求項3】

さらに、前記カリウム・シラノレートから前記有機溶媒を 80 ~ 150 の温度でストリッピングすることからなることを特徴とする請求項1記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

【0001】

本発明は、固体水酸化カリウム成分とポリオルガノシロキサン成分の混合物を 90 ~ 150 の温度で水と共沸混合物を生成する有機溶媒の共存下で反応させて、カリウム・シラノレートを生成することからなるカリウム・シラノレートの製造法である。

## 【従来の技術】

## 【0002】

米国特許第3,641,090号は、ヘキサメチルホスホルアミドとアルカリ金属シラノレートを接触させることによって作ったヘキサメチルホスホルアミド錯体の製造法を教示している。そのヘキサメチルホスホルアミド錯体は、ポリオルガノシロキサン及びポリオルガノシロキサン・ブロック共重合体の重合開始剤として有用である。該特許は、固体水酸化物を使用したカリウム・シラノレートの製造を教示していない。前記特許の方法において、反応を完了させ、相分離、低保存性、高分岐及び性質の変動を最少にするために、多量の水を除去しなければならない。水及び残留溶媒は、典型的に蒸留及び高温ストリッピングによって反応から除去される。しかしながら、これらの条件下でのバッチ時間は約24時間であって、蒸留及び高温ストリッピング中の長時間の高温はC-Si結合の過剰開裂の原因となり、最終製品の相分離、低保存性、高分岐及び性質の変動をもたらす。

10

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

本発明者らは、固体の水酸化カリウムでのカリウム・シラノレートの調製は、上記課題をもたらすと考えられる高温での多量の水除去の必要を除去することを発見した。別の利点は、カリウム・シラノレートの調製時間を24時間から約12時間に短縮できることである。別の利点は、従来の蒸留法より低温での共沸混合物の蒸留によってカリウム・シラノレートから水を除去できることである。別の利点は、残留の水及び溶媒は、従来のストリッピング法よりも低温及び短時間で分離できることである。さらに、本発明の別の利点は、既知のシラノレート調製品の相分離問題を伴うことなく、カリウム・シラノレートを長時間貯蔵できることである。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明は、固体水酸化カリウム成分と式  $R^1 R^2_2 SiO (R^2_2 SiO)_m R^3$  又は  $(R^2_2 SiO)_n$  [式中のmは1~1000の整数であり、nは3~20の整数であり、 $R^1$ はヒドロキシル又は炭素原子数が1~8のアルコキシ基であり、 $R^2$ は水素原子又は独立に選択した炭素原子数が1~8の置換又は非置換一価の炭化水素基であり、 $R^3$ は水素原子又は炭素原子数が1~8の炭化水素基である]によって示されるポリオルガノシロキサン成分との混合物を90~150の温度で水と共沸混合物を生成する有機溶媒の共存下で反応させて、カリウム・シラノレートを生成することからなるカリウム・シラノレートの製造法である。

30

## 【0005】

固体水酸化カリウム成分とポリオルガノシロキサン成分との混合物を水と共沸混合物を生成する有機溶媒の共存下での反応は、平衡化タイプの反応を行うのに適当な標準の反応器で行う。

## 【0006】

本発明に有用であることがわかった水酸化カリウムは水溶液よりむしろ固体である。固体の水酸化カリウムはペレット、フレーク又は削り屑(それらは全て市販されている)の形態にできる。本法の固体水酸化カリウムの使用により、安定なカリウム・シラノレートを得るための多量の水の除去が省ける。固体水酸化カリウムは完全に乾燥状態が望ましいが、一般に15重量%までの水分を含有する。15重量%以上の水分を含有する固体水酸化カリウムも使用できるが、反応により多くの水が添加され、余分な水を除去するために高温でより長い蒸留時間を要するから望ましくない。

40

## 【0007】

本法は水と共沸混合物を形成する有機溶媒の共存下で行なうことによって、従来の蒸留法で用いる温度より低温で水を除去できる。その有機溶媒は、水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンからなる混合物10~40重量%からなり、その共沸混合物が90~120の沸点をもつことが望ましい。有機溶媒が、水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンからなる混合物20~30重量%からなるのが最適である。

50

## 【 0 0 0 8 】

本法に有用な有機溶媒は、水と共沸混合物を形成し、共沸混合物から水を除去できる溶媒である。本法に有用な有機溶媒の例はシクロヘキサン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ベンゼン、ブタノール及びメタノールである。好適な有機溶媒は、水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンからなる混合物 10 ~ 40 重量% 濃度のシクロヘキサンである。最適のシクロヘキサン濃度は水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンからなる混合物 25 ~ 35 重量% である。共沸混合物の蒸留により水を除去する温度又は水の除去速度を制御するために、特定の有機溶媒及び濃度を選ぶこともできる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明に有用なポリオルガノシロキサンは、環状、線状又は環状と線状の混合体である。環状ポリオルガノシロキサンは、式  $(R^2_2SiO)_n$  [ 式中の  $n$  は 3 ~ 20 の整数であり、 $R^2$  は水素原子又は独立に選択した炭素原子数が 1 ~ 8 の置換又は非置換の一価の炭化水素基である ] を有する。 $R^2$  は、例えば、メチル、エチル、及びプロピルのようなアルキル基；シクロヘキシル及びシクロペンチルのようシクロアルキル基；ヒニル及びアリルのようなアルケニル基；フェニル及びジフェニルのようなアリアル基；トリル及びキシリルのようなアルカリール；ベンジル及びフェニルエチルのようなアラルキル基；3、3、3 - シリフルオロプロピル及び 4 - クロロブチルのようなハロゲン化アルキル基及びクロロフェニル及びジプロモフェニルのようなハロゲン化アリアル基である。本法に有用な環状ポリオルガノシロキサンの例は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘプタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン及びオクタエチルシクロテトラシロキサンである。本法に使用するのに最適の環状ポリオルガノシロキサンはオクタメチルシクロテトラシロキサンである。

## 【 0 0 1 0 】

本法に有用な線状ポリオルガノシロキサンは、式  $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_mR^3$  又は  $(R^2_2SiO)_n$  [ 式中の  $m$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、前記の通りである ] で記載される。その線状ポリオルガノシロキサンは、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン及びヘプタメチルトリシロキサンである。好適な線状ポリオルガノシロキサンはヘキサメチルジシロキサンである。

## 【 0 0 1 1 】

固体水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンのモル比は、典型的に 4 : 1 である。そのモル比が 3 : 1 の場合が望ましく、2 : 1 が最適である。

## 【 0 0 1 2 】

水と共沸混合物を形成する有機溶媒の共存下での固体水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンからなる混合物は、90 ~ 150 の温度に加熱して水酸化カリウムとポリオルガノシロキサンとの反応を促進してカリウム・シラノレートを生成する。水と共沸混合物を形成する有機溶媒の共存下で、混合物は 110 ~ 130 の温度に加熱することが望ましい。その反応は、窒素のような不活性ガス雰囲気で行って、混合物が雰囲気から水分を吸収するのを防止することが望ましい。

## 【 0 0 1 3 】

カリウム・シラノレートの回収法は重要ではない、例えば、カリウム・シラノレートは反応器又はケトルから排出又は注出される。好適な実施態様において、水はカリウム・シラノレートから共沸混合物の蒸留によって除去される。90 ~ 150 の範囲内の温度で水と共沸混合物を形成する有機溶媒を使用する。それによって、混合物から水が除去されて、有機溶媒は凝縮して混合物に戻される。共沸混合物の蒸留は水が除去されるまで続ける。その共沸混合物の蒸留は 95 ~ 125 、好適には 100 ~ 120 、最適には 100 ~ 110 の温度範囲内で 4 ~ 5 時間行うことが望ましい。

## 【 0 0 1 4 】

ストリッピングが必要な場合には、カリウム・シラノレートから残留有機溶媒及び有機溶媒に含まれる水を除去する。ストリッピングの方法は重要ではなく、例えば、容器溶媒は蒸留によって除去する。有機溶媒は、80 ~ 150 の温度で大気圧下、窒素ブランケ

10

20

30

40

50

ット下でカリウム・シラノレートから除去される。80 ~ 110 の温度で13.30 kPa (100 Hg) の圧力で有機溶媒を除去するのがさらに望ましい。好適なストリッピング・パラメータ - は90 ~ 100 の温度及び5.32 kPa (40 Hg) の圧力である。

次の実施例は本発明を説明するために提供する。

【実施例】

【0015】

実施例 1

固体水酸化カリウムを使用してカリウム・シラノレートの調製を評価した。機械的かきまぜ機、加熱マントル及び凝縮機を備えたフラスコ中のシクロヘキサン(69 g)にオクタメチルシクロテトラシロキサン(200 g、0.68モル)を溶解させた。固体水酸化カリウムのペレット(9.9 g)をそのフラスコに窒素パージ及び適度の攪拌下で添加した。その混合物を110 の温度に加熱し共沸蒸留によって水を除去し、蒸留を4~5時間続けた。共沸蒸留の終端での混合物の温度は120 であった。共沸蒸留によってフラスコから合計2.5 gの水が除去された。150、5.32 kPa (40 mmHg) で1時間の蒸留によって生成物からシクロヘキサンと水が除去された。得られた生成物は透明で、粘性のカリウム・シラノレートであった。そのカリウム・シラノレートは、ガスクロマトグラフィーを使用して分析し、800 ppmの分岐度を有することがわかった。

10

【0016】

比較例

水性水酸化カリウムを使用してカリウム・シラノレートの調製を評価した。機械的かきまぜ機、加熱マントル及び凝縮機を備えたフラスコ中のシクロヘキサン(69 g)にオクタメチルシクロテトラシロキサン(200 g、0.68モル)を溶解させた。次に水に45重量%のKOHからなる(9.9 g KOH, 0.18モル)水性水酸化カリウムの溶液(22 g)をそのフラスコに1.5時間かけて添加した。その混合物を約95 の温度に加熱し共沸蒸留によって水を除去し、蒸留を12時間続けた。共沸蒸留の終端での混合物の温度は125 であった。12時間の間に共沸蒸留によってフラスコから合計12.6 gの水が除去された。表1に1時間毎に除去された水の量及び除去された水の%を示す。150、大気圧下で9時間の蒸留によって生成物からシクロヘキサンを除去した。得られた生成物は透明で、粘性のカリウム・シラノレートであった。そのカリウム・シラノレートは、ガスクロマトグラフィーを使用して分析し、9550 ppmの分岐度を有することがわかった。数日以内にそのカリウム・シラノレートは濁ってきて、3相にはっきり分離した。

20

30

【0017】

【表1】

経過時間での 水の除去 (時間)	除去された 水 (m l)	除去された 水の量 (%)
1	2. 5	1 8. 2
2	4. 8	3 4. 7
3	5. 8	4 2. 0
4	6. 5	4 7. 4
5	7. 0	5 1. 1
6	7. 4	5 4. 1
8	1 2. 0	8 7. 6
9	1 2. 5	9 1. 2
1 0	1 2. 5	9 1. 2
1 1	1 2. 5	9 1. 2
1 2	1 2. 6	9 1. 7

---

フロントページの続き

- (72)発明者 エドワード トーマス ラズミュセン ジュニア  
アメリカ合衆国ミシガン州48640 ミッドランド イー イザベラ ロード 1205
- (72)発明者 ケリー ジェイムス ウォール  
アメリカ合衆国ミシガン州48640 ミッドランド ノース セイナウ ロード 1311

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特公昭26-002411(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/18

C07F 7/08

C07F 7/04

C07F 7/21

WPI