

(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2010-1474

(P2010-1474A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08G 77/06	(2006.01)	C08G 77/06	4 J 0 0 2
C08L 83/05	(2006.01)	C08L 83/05	4 J 2 4 6
C08G 77/38	(2006.01)	C08G 77/38	
C08K 5/01	(2006.01)	C08K 5/01	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-147530 (P2009-147530)	(71) 出願人	390008969
(22) 出願日	平成21年6月22日 (2009.6.22)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(31) 優先権主張番号	10 2008 002 552.6		Wacker Chemie AG
(32) 優先日	平成20年6月20日 (2008.6.20)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロシリル化法

(57) 【要約】

【課題】低濃度の白金触媒しか必要とせず、低い生成物の変色しか生じず、短時間の反応時間もしくは低い反応温度しか必要とならないコスト的に好ましいヒドロシリル化法を提供する。

【解決手段】化合物(F)を、直鎖状オルガノポリシロキサン(Q)でヒドロシリル化するにあたり、前記シロキサンを、ジオルガノジクロロシラン(A)とモノクロロシラン(B)、場合によりジクロロシラン(C)を水と反応させて部分加水分解物(T)及び気体状の塩化水素を得て、そして第二工程において、前記部分加水分解物(T)を水で処理して、塩酸の形成下で、存在するSiCl基を除去してオルガノポリシロキサン(Q)を含有する加水分解物(H)を生ぜしめることで製造する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素 - 炭素 - 二重結合もしくは炭素 - 炭素 - 三重結合を有する化合物 (F) を、ジオルガノシロキシ単位及び Si - H 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) によってヒドロシリル化するための方法であって、前記オルガノポリシロキサンは、第一工程において、ジオルガノジクロロシラン (A) 及びモノクロロシラン (B) と、場合によりジクロロシラン (C) を、水と反応させて、部分加水分解物 (T) 及び気体状の塩化水素を得て、その際、少なくとも前記モノクロロシラン (B) もしくはジクロロシラン (C) は Si - H 基を有し、そして第二工程において、前記部分加水分解物 (T) を、水で処理して、塩酸の形成下で、なおも存在する SiCl 基を除去し、その際、オルガノポリシロキサン (Q) を含有する加水分解物 (H) を生ぜしめることで製造されるヒドロシリル化法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、加水分解可能な塩素 1 モルあたりに、高くても 0.7 モルの水を使用することを特徴とするヒドロシリル化法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、ヒドロシリル化を、触媒 (C) として、白金の化合物もしくは錯体を用いて実施することを特徴とするヒドロシリル化法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、炭素 - 炭素 - 二重結合もしくは炭素 - 炭素 - 三重結合を有する化合物 (F) を、同時加水分解法で製造されたジオルガノシロキシ単位及び Si - H 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) によってヒドロシリル化するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

先行技術は、化合物 (F) を、今まで平衡化法 (例えば EP 797612 号) によって製造されていたジオルガノシロキシ単位及び Si - H 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) によってヒドロシリル化することである。この "H - 平衡化物" の後続のヒドロシリル化は、多くの白金触媒あるいは長い反応時間もしくは高い反応温度を必要とする。さらに、かなりの生成物の変色が生ずる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 EP 797612 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、先行技術を改善すること、特に、より低濃度の白金触媒しか必要とせず、より低い生成物の変色しか生じず、より短時間の反応時間もしくはより低い反応温度しか必要とならないコスト的に好ましい方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記課題は、炭素 - 炭素 - 二重結合もしくは炭素 - 炭素 - 三重結合を有する化合物 (F) を、ジオルガノシロキシ単位及び Si - H 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) によってヒドロシリル化するための方法であって、前記オルガノポリシロキサンは、第一工程において、ジオルガノジクロロシラン (A) 及びモノクロロシラン (B) と、場合によりジクロロシラン (C) を、水と反応させて、部分加水分解物 (T) 及び気体状の塩化水素を得て、その際、少なくとも前記モノクロロシラン (B) もしくはジクロロシラン (C) は Si - H 基を有し、そして第二工程において、前記部分加水分解物 (T) を、水で処理して、塩酸の形成下で、なおも存在する SiCl 基を除去し、その際、オルガノ

50

ポリシロキサン (Q) を含有する加水分解物 (H) を生ぜしめることによって製造されるヒドロシリル化法によって解決される。

【 0 0 0 6 】

前記方法では、クロロシランから直接的にオルガノポリシロキサン (Q) が製造される。今までに必要とされていた付加的な方法工程、すなわち、少なくとも 2 種の異なるオルガノポリシロキサンの平衡化が省かれる。

【 0 0 0 7 】

該方法は、水素離脱を抑えるので、制御が容易である。オルガノポリシロキサン (Q) は、また、ゲル化の傾向もない。さらに、高い割合の出発物質の塩素は、HCl ガスとして得られる。

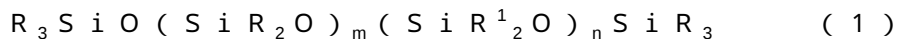
10

【 0 0 0 8 】

加水分解可能な塩素は、SiCl 基の形で存在する。好ましくは、第一工程において、加水分解可能な塩素 1 モル当たり、有利には高くても 0.7 モル、好ましくは 0.3 モル ~ 0.5 モル、特に好ましくは 0.4 モル ~ 0.5 モルの水が使用される。

【 0 0 0 9 】

ジオルガノシロキシ単位及び Si-H 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) は、有利には一般式 1



[式中、

R は、水素又は、ハロゲン基もしくはシアノ基で置換されていてよい、1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素基を意味し、

20

R¹ は、ハロゲン基もしくはシアノ基で置換されていてよい、1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素基を意味し、

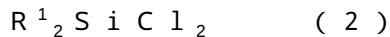
m は、0 ~ 1000 の整数値を意味し、

n は、1 ~ 1000 の整数値を意味するが、但し、

少なくとも 1 個の基 R は水素を意味する] を有する。

【 0 0 1 0 】

第一工程で使用されるジオルガノジクロロシラン (A) は、有利には一般式 2



[式中、R¹ は、前記の意味を有する] を有する。

30

【 0 0 1 1 】

第一工程で使用されるモノクロロシラン (B) は、有利には一般式 3



[式中、R は、前記の意味を有する] を有する。

【 0 0 1 2 】

第一工程で使用されるジクロロシラン (C) は、有利には一般式 4



[式中、R は、前記の意味を有する] を有する。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、炭化水素 R 及び R¹ は、エチレン性不飽和もしくはアセチレン性不飽和の結合を含まない、1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素基を意味する。

40

【 0 0 1 4 】

炭化水素基 R 及び R¹ のための例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、例えば n-ヘキシル基、ヘブチル基、例えば n-ヘブチル基、オクチル基、例えば n-オクチル基及びイソオクチル基、例えば 2, 2, 4-トリメチルペンチル基、ノニル基、例えば n-ノニル基、デシル基、例えば n-デシル基、ドデシル基、例えば n-ドデシル基、オクタデシル基、例えば n-オクタデシル基；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基及びメチルシクロヘキシル基；アリール基、例えばフェニル基

50

、ナフチル基及びアントリル基及びフェナントリル基；アルカリール基、例えば *o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基；アラルキル基、例えばベンジル基、 α -フェニルエチル基及び β -フェニルエチル基である。

【0015】

置換された炭化水素基 R 及び R^1 のための例は、シアンアルキル基、例えば β -シアンエチル基、及びハロゲン化された炭化水素基、例えばハロゲンアルキル基、例えば 3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、及びハロゲンアリール基、例えば *o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基及び *p*-クロロフェニル基である。

【0016】

有利には、基 R 及び R^1 は、フェニル基又は、特に 1 ~ 10 個、殊に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖状のアルキル基である。特に有利な炭化水素基 R 及び R^1 は、*n*-プロピル基、エチル基及び、特にメチル基である。

【0017】

有利には、*m* は、高くても 200、特に高くても 50 の値を意味する。有利には、*n* は、高くても 500、特に高くても 25、特に高くても 250 の値を意味する。

【0018】

第一工程で使用される有利な混合物は、メチルを Me として：

$Me_3SiCl / Me_2SiCl_2 / MeSiHCl_2$

$Me_3SiCl / \text{プロピル}MeSiCl_2 / MeSiHCl_2$

$Me_3SiCl / Me_2SiCl_2 / \text{フェニル}MeSiCl_2 / MeSiHCl_2$

Me_2SiHCl / Me_2SiCl_2

$Me_2SiHCl / Me_2SiCl_2 / MeSiHCl_2$

である。

【0019】

特に、

$Me_3SiCl / Me_2SiCl_2 / MeSiHCl_2$

が好ましい。

【0020】

本発明による方法は、難揮発性のオルガノポリシロキサン (Q)、例えば Me_2HSi - 末端基を有するポリジメチルシロキサン又はトリメチルシリル - 末端基を有する SiH 含有のポリシロキサンの製造のために極めて適している。有利には、オルガノポリシロキサン (Q) は、25 での粘度 1 ~ 1200 mPa s を有する。

【0021】

本発明によるヒドロシリル化のための方法では、炭素 - 炭素 - 二重結合もしくは炭素 - 炭素 - 三重結合を有する化合物 (F) は、ジオルガノシロキシ単位及び $Si-H$ 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) によってヒドロシリル化される。

【0022】

本発明により使用される化合物 (F) は、脂肪族不飽和基を有するケイ素不含の有機化合物並びに脂肪族不飽和基を有する有機ケイ素化合物であってよい。

【0023】

本発明による方法で成分 (F) として使用できる有機化合物のための例は、あらゆる種類のオレフィン、例えば 1-アルケン、1-アルキン、ビニル-シクロヘキサン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、7-メチル-3-メチレン-1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、4, 7-メチレン-4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、シクロペンテン、メチルシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、ビニル基含有のポリブタジエン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリアリルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルベンゼン、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベ

10

20

30

40

50

ンゼン、1, 4 - ジビニルベンゼン、3 - メチル - ヘプタジエン - (1, 5)、3 - フェニル - ヘキサジエン - (1, 5)、3 - ビニルヘキサジエン - (1, 5) 及び 4, 5 - ジメチル - 4, 5 - ジエチル - オクタジエン - (1, 7)、ジアリルエーテル、ジアリルアミン、ジアリルカーボネート、N, N' - ジアリル尿素、トリアリルアミン、トリス (2 - メチルアリル) アミン、2, 4, 6 - トリアリルオキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、トリアリル - s - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、ジアリルマロン酸エステル、アリルアルコール、アリルグリコール、アリルグリシドエーテル及びアリルコハク酸無水物である。

【 0 0 2 4 】

原則的に、本発明による方法は、アクリレート、例えば N, N' - メチレン - ビス - (アクリル酸アミド)、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) プロパントリアクリレート、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) プロパン - トリメタクリレート、トリプロピレングリコール - ジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートもしくはポリ (プロピレングリコール) メタクリレートの反応のためにも適している。

10

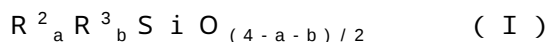
【 0 0 2 5 】

さらに、本発明による方法では、成分 (F) として、脂肪族不飽和の有機ケイ素化合物を使用することができる。

【 0 0 2 6 】

成分 (F) として、脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有する S i C 結合された基を有する有機ケイ素化合物が使用される場合には、前記有機ケイ素化合物は、有利には一般式

20



[式中、

R²は、同一又は異なってよく、かつ脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有さない有機基を意味し、

R³は、同一又は異なってよく、かつ一価の、置換又は非置換の、脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有する S i C 結合された炭化水素基を意味し、

a は、0、1、2 又は 3 であり、かつ

b は、0、1 又は 2 であるが、

但し、a + b の合計が 4 以下である] の単位からなるものである。

30

【 0 0 2 7 】

本発明により使用される有機ケイ素化合物 (F) は、シラン、すなわち、a + b = 4 を有する式 (I) の化合物であってもよいし、シロキサン、すなわち、a + b = 3 を有する式 (I) の単位を有する化合物であってもよい。

【 0 0 2 8 】

基 R²は、一価の基 - F、- Cl、- Br、- CN、- SCN、- NCO、アルコキシ基及び S i C 結合された、置換又は非置換の、酸素原子もしくは基 - C (O) - で中断されていてよい炭化水素基を含む。

【 0 0 2 9 】

基 R²の例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基、ヘキシル基、例えば n - ヘキシル基、ヘプチル基、例えば n - ヘプチル基、オクチル基、例えば n - オクチル基及びイソオクチル基、例えば 2, 2, 4 - トリメチルペンチル基、ノニル基、例えば n - ノニル基、デシル基、例えば n - デシル基、ドデシル基、例えば n - ドデシル基、及びオクタデシル基、例えば n - オクタデシル基、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基、アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基及びフェナントリル基、アルカリール基、例えば o - 、m - 、p - トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基、及びアラルキル基、例えばベンジル基、α - 及び β - フェニルエチル基である。

40

50

【0030】

置換された基 R^2 の例は、ハロゲンアルキル基、例えば 3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2' - ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロイソプロピル基並びにハロゲンアリール基、例えば o - 、m - 及び p - クロロフェニル基である。

【0031】

基 R^2 は有利に一価の脂肪族炭素 - 炭素 - 多重結合を有していない、SiC 結合した、置換又は非置換の 1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素基、特に有利に一価の脂肪族炭素 - 炭素 - 多重結合を有していない、SiC 結合した、1 ~ 6 個の炭素原子を有する炭化水素基、特にメチル基又はフェニル基である。

10

【0032】

基 R^3 は、SiH 官能性化合物と付加反応（ヒドロシリル化）することができる任意の基であってよい。

【0033】

基 R^3 が SiC 結合した、置換された炭化水素基である場合には、置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基及びシロキシ基が好ましい。

【0034】

基 R^3 は 2 ~ 16 個の炭素原子を有するアルケニル基及びアルキニル基、例えばビニル基、アリル基、メタリル基、1 - プロペニル基、5 - ヘキセニル基、エチニル基、ブタジエニル基、ヘキサジエニル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基、ビニルシクロヘキシルエチル基、ジビニルシクロヘキシルエチル基、ノルボルネニル基、ビニルフェニル基及びスチリル基であるのが有利であり、その際、ビニル基、アリル基及びヘキセニル基が特に有利に使用される。

20

【0035】

有利には成分 (F) としては、全ての末端位のオレフィン及び全てのアリル含有の、ビニル含有の及びアルキン含有の系であり、その際、アリル含有の系が特に有利である。

【0036】

有機ケイ素化合物 (Q) としては、前記のジオルガノシロキシ単位及び Si - H 基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン (Q) が使用される。

【0037】

好ましくは、本発明により使用される有機ケイ素化合物 (Q) は、Si 結合水素を、この有機ケイ素化合物 (Q) の全質量に対して 0.02 ~ 1.7 質量 % の範囲内で含有する。

30

【0038】

シロキサンの場合の成分 (Q) の分子量は、例えば $10^2 \sim 10^6$ g / モルの間で広範囲に変化することができる。従って、成分 (Q) は、例えば比較的低分子の SiH 官能性のオリゴシロキサンであってよいが、また鎖中又は末端の SiH 基を有する高分子のポリジメチルシロキサン又は SiH 基を有するシリコーン樹脂であってよい。また成分 (Q) を形成する分子の構造は限定されておらず、特に高分子、従ってオリゴマー又はポリマーの SiH 含有のシロキサンの構造は直鎖状、環状、分枝鎖状又は樹脂状、網状であってよい。

40

【0039】

本発明による方法では、成分 (Q) は、有利には、成分 (F) の脂肪族不飽和基と成分 (Q) の SiH 基とのモル比が 0.1 ~ 2.0 であり、かつシロキサンの場合に、好ましくは 1.0 ~ 5.0 である量で使用される。

【0040】

本発明による方法では、成分 (G) として、今までにも Si に結合した水素の脂肪族不飽和化合物への付加のために使用されていたあらゆる触媒を使用することができる。係る触媒のための例は、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム及びパラジウムを含む貴金属の群の化合物又は錯体、例えば白金ハロゲン化物、白金 - オレフィン錯体、白金 - アル

50

コール錯体、白金 - アルコレート錯体、白金 - エーテル錯体、白金 - アルデヒド錯体、白金 - ケトン錯体、例えば $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ とシクロヘキサノンとの反応生成物、白金 - ビニルシロキサン錯体、特に白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体であって検出可能な無機的に結合されたハロゲンを有するもの又は有さないもの、ビス (γ - ピコリン) 白金二塩化物、トリメチレンジピリジン白金二塩化物、ジシクロペンタジエン白金二塩化物、ジメチルスルホキシドエチレン白金 (II) 二塩化物並びに四塩化白金とオレフィン及び第一級アミンもしくは第二級アミンとの反応生成物又は四塩化白金と第一級アミンもしくは第二級アミンとの反応生成物、例えば 1 - オクテン中に溶解された四塩化白金と s - プチルアミンとからの反応生成物である。本発明による方法の更に好ましい実施態様において、イリジウムとシクロオクタジエンとの錯体、例えば μ - ジクロロ - ビス (シクロオクタジエン) ジイリジウム (II) が使用される。

10

【0041】

有利には、該触媒 (G) は、白金の化合物又は錯体、有利には白金塩化物及び白金錯体、特に白金 - オレフィン錯体、特に有利には白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体である。

【0042】

本発明による方法では、触媒 (G) は、元素の貴金属として計算されて、かつ材料中に存在する成分 (F) と (Q) との全質量に対して、1 ~ 50 質量 ppm の量で使用される。有利には、2 ~ 10 質量 ppm が使用される。

【0043】

特に有利には、グリコールもしくはポリオール中に可溶性の錯体が使用され、特に H_2PtCl_6 及び $PtCl_4$ などの白金錯体が好ましい。グリコール及び / 又はポリオール中には、触媒が、好ましくは 0.1 ~ 50 質量 % の量で、有利には 0.5 ~ 20 質量 % の量で、特に有利には 1 ~ 5 質量 % の量で含まれている。濾過によって、反応時に沈殿した白金化合物を回収し、かつ精製することができる。

20

【0044】

本発明による方法は、有機溶剤 (H) の存在もしくは不在において実施することができる。

【0045】

有機溶剤 (H) のための例は、今までにヒドロシリル化反応でも使用されえたあらゆる溶剤、例えばトルエン、キシレン、イソプロパノール、アセトン、イソホロン及びグリコールである。

30

【0046】

有機溶剤 (H) が使用される場合に、該溶剤は、有利にはトルエン、イソプロパノール及びグリコール並びに、特に有利にはトルエンである。

【0047】

本発明による方法で有機溶剤 (H) が使用される場合には、それぞれ反応混合物の全質量に対して、有利には 5 ~ 60 質量 % の量、特に有利には 5 ~ 40 質量 % の量である。

【0048】

本発明による方法では、さらに、今までにヒドロシリル化反応で使用されていたあらゆる他の物質 (I) を使用することができる。

40

【0049】

有利には、本発明による方法では、成分 (Q)、(F) ないし (I) に加えて、他の物質を使用しない。

【0050】

本発明により使用される成分 (Q) 及び (F) ないし (I) は、それぞれの係る成分の個々の種類、例えば係る成分の種々異なる種類の少なくとも 2 種からなる混合物であってよい。

【0051】

本発明による方法では、使用される成分を、任意で公知の方法により互いに混合するこ

50

とができる。好ましくは、本発明による方法では、触媒（G）以外の全ての試薬を装入し、引き続き反応を触媒の添加によって開始させるか、あるいはSi-H含有の化合物（Q）以外の全ての試薬を装入し、引き続きSi-H含有の化合物を計量供給するかのいずれかである。

【0052】

本発明による方法は、連続的に又は不連続的に実施することができる。

【0053】

本発明による方法では、Si結合された水素の脂肪族多重結合への付加反応は、今までに知られたヒドロシリル化反応と同じ条件下で実施することができる。有利には、その条件は、温度20～200、特に有利には60～140及び圧力1～20バールである。しかしながら、より高い又はより低い温度及び圧力を適用することもできる。

10

【0054】

本発明による方法で製造される有機ケイ素化合物は、今までにも変性された有機ケイ素化合物が使用されていたあらゆる目的のために使用することができる。

【0055】

本発明による方法は、明らかな触媒削減を達成できるという利点を有する。それというのも、本来の触媒の触媒活性を明らかに高め、かつ延長させることができるからである。

【0056】

さらに、本発明による方法は、色の品質が改善され（より低いハーゼン（Hazen）色数）、かつヒドロシリル化生成物中での、特にポリシロキサンの場合のより低い割合の毒性の重金属という利点を有する。更なる利点は、より短い反応時間もしくは低い反応温度である。

20

【0057】

前記式の全ての存在する記号は、それらの意味をそれぞれ互いに無関係に有する。全ての式中でケイ素原子は四価である。

【0058】

本発明の範囲内で、それぞれ特に記載がない限り、全ての量とパーセンテージの表記は質量に対するものであり、全ての温度は20であり、かつ全ての圧力は1.013バール（絶対）である。全ての粘度は25で測定される。

【0059】

新規方法の利点を証明するために、実施例において、商慣習の平衡化法により（実施例1及び実施例3）製造されたポリハイドロジェンシロキサンQと、同時加水分解法により（実施例2及び実施例4）製造されたポリハイドロジェンシロキサンQが記載されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】図1は、本発明の好ましい方法を説明するための工程図である。

【実施例】

【0061】

本発明によるものではない比較例：

40

ポリハイドロジェンシロキサンQ1を、トリメチルシリル末端のポリメチルハイドロジェンシロキサンと、トリメチルシリル末端のポリジメチルシロキサンとを、酸性触媒反応条件下で、塩化ホスホニトリルを用いて、EP797612号の実施例5に記載される方法と同様にして平衡化させることによって製造する。

【0062】

本発明による実施例：

ポリハイドロジェンシロキサンQ2を、以下のようにして製造する。

【0063】

ループ型反応器（1）において、メチルジクロロシラン92kg/時と、ジメチルジクロロシラン98kg/時と、トリメチルクロロシラン5.0kg/時とを、導管（5）を

50

介して、薄膜型蒸発器(4)の蒸留物60l/時(30質量%の低分子のヒドロジェンメチルシロキサンと70質量%のトルエンを含有する)を、導管(12)を介して、そして分離器(3)からの塩酸を、導管(10)を介して、30 で供給する。生じた塩化水素を、気体状で反応器から取り出す。該ループ型反応器(1)から流出する部分加水分解物を、均質相として導管(7)を介してループ型反応器(2)へと送り、そこで水29kg/時と混合する。

【0064】

該ループ型反応器(2)から流出する反応混合物を、導管(9)を介して分離器(3)へと供給する。そこで、上方の有機の加水分解物相と、約6質量%の塩酸に相当する下方の水相とに分離する。下相を、導管(10)を介してループ型反応器(1)へと返送する。有機の加水分解物相を、2つの蒸留段階を介して設備(4)で、160 及び1ミリバール(絶対)まで加熱する。第二の蒸留段階(14)で生ずる蒸留物流(15)を、完全に、転位反応器(16)へと供給する。前記の転位反応器(16)は、スルホン化されたポリスチレン樹脂の触媒充填物(Katalysator schuetzung)を有する下方から流動される流動層反応器として構成されている。転位反応は、20 及び1100hPaの絶対圧力で実施される。

10

【0065】

平衡化され転位された薄膜型蒸発器(DSV)凝縮物(17)を、再び設備(4)の蒸留部へと戻し供給する。排出物(18)は、ジメチルシリル基を有する直鎖状のトリメチルシリル末端のヒドロジェンメチルポリシロキサンQ2を含有している。

20

【0066】

Q1及びQ2は、それぞれ60mPasの粘度及び0.73質量%の水素含分を有し、かつ平均式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiHMeO})_{29}(\text{SiMe}_2\text{O})_{29}\text{SiMe}_3$ に相当する。

【0067】

実施例1(本発明によるものではない)：

134gのポリヒドロジェンシロキサンQ1及び0.135mlの白金触媒溶液G1(イソプロパノール中のヘキサクロロ白金酸の1%溶液)を、三口フラスコ中に装入して105 に加熱した。134gの1-オクテンを、発熱型の反応で140 の反応温度を超えないように連続的に計量供給した。その計量供給期間は、40分であった。該反応混合物を、更に2時間140 で攪拌し、引き続き室温に冷却した。反応の進行の尺度として、水素数を測定した。水素数は、31であった(基準値<10)。

30

【0068】

実施例2(本発明による)：

先の実施例を繰り返したが、その際、Q1の代わりに、同時加水分解法により製造されたポリヒドロジェンシロキサンQ2を使用した。水素数は、8.2であった(基準値<10)。揮発性成分を140 /真空<1ミリバールで留去して濾過した後に、以下の特性：ハーゼン色数(DIN ISO 6271)：85；粘度1110mPasを有する淡ベージュ色のアルキル官能性のシリコン油が得られた。

【0069】

実施例3(本発明によるものではない)：

40

実施例1を繰り返すが、その際、G1の代わりに、0.215mlの白金触媒溶液G2(1,2-プロパンジオール中のヘキサクロロ白金酸の3%溶液)を使用した。僅かな発熱型の反応が観察されたにすぎなかった。水素数は、183であった(基準値<10)。

【0070】

実施例4(本発明による)：

先の実施例を繰り返したが、その際、Q1の代わりに、同時加水分解法により製造されたポリヒドロジェンシロキサンQ2を使用した。激しい発熱型の反応が観察された。水素数は、7.8であった(基準値<10)。揮発性成分を140 /真空<1ミリバールで留去して、沈殿した白金化合物を濾別した後に、以下の特性：ハーゼン色数(DIN ISO 6271)：8；粘度1296mPasを有する無色のアルキル官能性のシリコ

50

ーン油が得られた。

【 0 0 7 1 】

第 1 表：

	ポリハイドロジェンシロキサン	白金触媒溶液	水素数
実施例 1 (本発明にあらず)	Q 1	G 1	3 1
実施例 2	Q 2	G 1	8 . 1
実施例 3 (本発明にあらず)	Q 1	G 2	1 8 3
実施例 4	Q 2	G 2	7 . 8

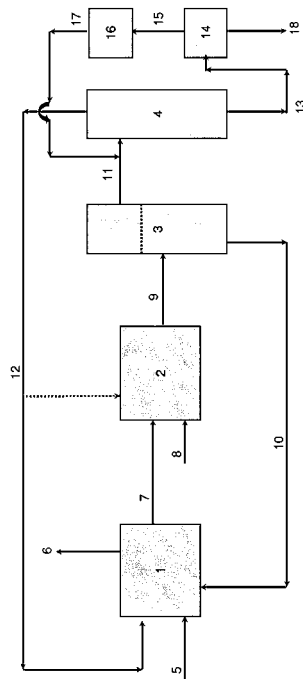
【 符号の説明 】

【 0 0 7 2 】

1 ループ型反応器、 2 ループ型反応器、 3 分離器、 4 薄膜型蒸発器、
5 導管、 7 導管、 9 導管、 10 導管、 12 導管、 14 第二の蒸留
段階、 15 蒸留物流、 16 転位反応器、 17 凝縮物、 18 排出物

10

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ギルベルト ガイスベルガー

ドイツ連邦共和国 アルトエッティング シラーシュトラッセ 5 8

F ターム(参考) 4J002 CP041 EA006 EA026 EA056 EA066 EC036 ED026 EH076 EU186 EX016

4J246 AA03 BA02X CA01U FA072 FC16 GA04 GA20 GB02 GC18