(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3687762号
(P3687762)
(45)発行日　平成17年8月24日(2005.8.24)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 77/06　C08G 77/06
C08G 77/08　C08G 77/08
C08G 77/32　C08G 77/32

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-161888
(22)出願日　平成8年6月21日(1996.6.21)
(65)公開番号　特開平10-7801
(43)公開日　平成10年1月13日(1998.1.13)
審査請求日　平成15年1月28日(2003.1.28)

(73)特許権者　000002071
チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島３丁目６番３２号
(74)代理人　100076587
弁理士　川北　武長
(72)発明者　中野　隆治
熊本県水俣市陣内２丁目９番１２号
(72)発明者　土屋　勝義
熊本県水俣市大園町１丁目１０番９号
(72)発明者　嘉松　駿次
熊本県水俣市丸島町１丁目４番１５号
(72)発明者　渕上　武
熊本県水俣市洗切町１６番３号

審査官　冨士　良宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジオルガノポリ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（１）で表わされる化合物を開始剤として使用して
【化１】

$$R^1Li \qquad (1)$$

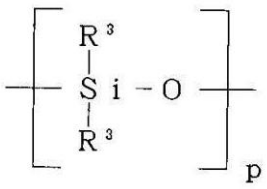
（式中、R^1 は炭素数１～４のアルキル基または基
【化２】

$$-O-Si(R^2)_2- \qquad (R^2 \text{ は炭素数１～４のアルキル基を示す})$$

を示す）、

次の一般式（２）

【化３】

　　（２）

（式中、R^3 はメチル基、エチル基またはフェニル基を示し、Ｐは３または４である）
で表わされる環状シロキサンをアニオンリビング重合で重合させ、酸または次の一般式（３）

【化４】

$$R^4 R^3{}_n SiX_{3-n} \quad (3)$$

（式中、R^3 は上記と同じ、R^4 は水素原子または有機官能性基であり、Ｘは塩素原子である。ｎは０～２の整数である）
で表わされるクロロシラン誘導体によりアニオンリビング重合を停止するジオルガノポリシロキサンの製造方法において、一般式（２）で表わされる環状シロキサン中に不純物として含まれる両末端シラノール変性ジオルガノポリシロキサンをアセチル化剤で処理することを特徴とするジオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項２】
アセチル化剤が、塩化アセチルまたは無水酢酸である請求項１記載のジオルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、ジオルガノポリシロキサンの新規な製造方法に関し、さらに詳細には分子の片末端に官能基を有する、高純度のジオルガノポリシロキサンの製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】
分子の片末端に官能基を有するジオルガノポリシロキサンおよびそのジオルガノポリシロキサンから得られるグラフトポリマーは各種フィルム、プラスチック、ゴム、ワックス等の高分子物質や紙、ガラス等の表面処理剤、またはシャンプー、リンス、ヘアーセット剤等の日用品の改質剤として用いられ、これらの製品に撥水性、防汚性、非接着性、耐熱性、耐摩耗性、生体適合性などの機能を付与することができる。

【０００３】
ジオルガノポリシロキサンは公知の方法で製造される。例えばトリアルキルシラノレートを開始剤として使用し、環状シロキサンをアニオンリビング重合で重合させてリビングポリマーを得、それにクロロシラン誘導体を反応させてジオルガノポリシロキサンを製造する方法が知られている（特開昭５９－７８２３６号）。

【０００４】
しかしながら、一般式（２）で表わされる環状シロキサン中には、不純物として両末端シラノール変性ジオルガノポリシロキサン（以下、ジシラノールと略す）が存在する場合がある。ジシラノールを含有する環状シロキサンを公知の方法で重合させると、ジシラノールも開始剤として作用し、最終製品中に目的とする片末端にのみ官能基を有するジオルガノポリシロキサン以外に、不純物として両末端に官能基を有するジオルガノポリシロキサンが含まれてくる。例えば重合停止剤としてメタクリロキシプロピルジメチルクロルシランを用いた場合、最終製品の片末端メタクリロキシ変性ジオルガノポリシロキサンに不純物として両末端メタクリロキシ変性ジオルガノポリシロキサンが含まれてくる。この片末端メタクリロキシ変性ジオルガノポリシロキサンを他のラジカル重合性モノマーと共重合

させて明確な構造を有するグラフトポリマーを得ようとすると、両末端メタクリロキシ変性ジオルガノポリシロキサンが架橋剤として作用するので、両末端メタクリロキシ変性ジオルガノポリシロキサンの含有量、すなわち環状シロキサン中の不純物であるジシラノールの含有量の増加とともに得られるグラフトポリマーが高分子化し、ついにはポリマーがゲル化し、目的とするグラフトポリマーを得ることができない。

【０００５】

したがって、環状シロキサン中のジシラノールの除去、またはジシラノールのリビング重合に及ぼす影響を抑えることが必要である。ジシラノールの除去法として、環状シロキサンを蒸留する方法またはシリカで処理する方法がある。しかし、単純な蒸留法では環状シロキサンの沸点に近いジシラノールの分離は困難であり、シリカによる処理法では環状シロキサンがシリカへ吸着し、また環状シロキサンの一部がジシラノールに変化するため、環状シロキサンのロスが多いという問題がある。

【０００６】

また、ジシラノールのリビング重合に及ぼす影響を抑える方法として、リビング重合開始前にシリル化剤を用いてジシラノールをあらかじめシリル化する方法や、あらかじめジシラノールをアルキルリチウムによってリチオ化し、次いでケイ素に結合したハロゲン原子を有するシリル化剤によってシリル化する方法が提案されている（特開平６－３４０７４３）。しかし、この方法では環状シロキサン中のジシラノールの一部しかシリル化されないので、ジシラノールの影響を抑える方法としては不充分である。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

このような実状において本発明者らは鋭意検討した結果、重合開始前に一般式（２）で表わされる環状シロキサンをアセチル化剤で処理することによって、環状シロキサン中に含まれるジシラノールをリビングアニオン重合に関与しないオリゴマーに改変し、次いでその環状シロキサンをアニオンリビング重合で重合させることにより、両末端官能基変性ジオルガノポリシロキサンを含まない、高純度のジオルガノポリシロキサンを製造する方法を見出した。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

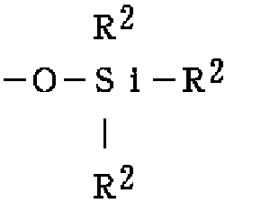
本発明は、一般式（１）で表わされる化合物を開始剤として使用して

【化５】

R^1Li （１）

（式中、R^1 は炭素数１～４のアルキル基または基

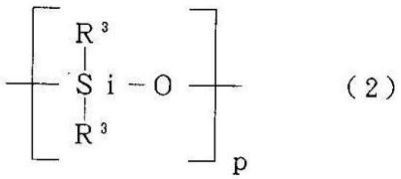
【化６】



（R^2 は炭素数１～４のアルキル基を示す）を示す）、

次の一般式（２）

【化７】



（２）

（式中、R^3 はメチル基、エチル基またはフェニル基を示し、Ｐは３または４である）

で表わされる環状シロキサンをアニオンリビング重合で重合させ、酸または次の一般式（

３）
【化８】
$R^4\ R^3{}_n\ SiX_{3-n}$　　（３）
（式中、R^3 は上記と同じ、R^4 は水素原子または有機官能性基であり、Ｘは塩素原子である。ｎは０～２の整数である）
で表わされるクロロシラン誘導体によりアニオンリビング重合を停止するジオルガノポリシロキサンの製造方法において、一般式（２）で表わされる環状シロキサン中に不純物として含まれるジシラノールを、好ましくは重合前にアセチル化剤で処理することを特徴とするジオルガノポリシロキサンの製造方法に関するものであり、アセチル化剤としては塩化アセチルまたは無水酢酸が使用される。以下、本発明についてさらに詳細に説明する。
【０００９】
一般式（１）で表わされるアニオンリビング重合の開始剤としては、リチウムトリアルキルシラノレートまたはアルキルリチウムが用いられる。具体的にはリチウムトリメチルシラノレート、リチウムトリエチルシラノレート、リチウムトリプロピルシラノレート、リチウムトリブチルシラノレート、メチルリチウム、エチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム等が挙げられるが、特にｎ－ブチルリチウムまたはリチウムトリメチルシラノレートが好ましい。
【００１０】
また、一般式（２）で表わされる環状シロキサンとしては、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、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、このうちヘキサメチルシクロトリシロキサンおよびオクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましく、中でもヘキサメチルシクロトリシロキサンが特に好ましい。
【００１１】
アセチル化剤の添加は、後で説明する適当な溶剤に溶解された一般式（２）で表わされる環状シロキサンに、一般式（１）で表わされる開始剤を添加した後に行うのが好ましい。アセチル化剤の添加量は、一般式（２）で表わされる環状シロキサン中に不純物として含まれるジシラノールのシラノール基に対して化学量論以上となるのが好ましい。
【００１２】
また、炭化水素系非極性溶剤での無水酢酸処理の場合、最初、シラノール基に対して化学量論の２倍量のアルキルリチウムを反応させ、次にシラノール基に対して化学量論の無水酢酸を加え、後に述べる条件で処理を行った後、一般式（１）で表される開始剤を添加する方法も用いられる。
【００１３】
一般式（２）で表わされる環状シロキサン中のジシラノールの量は、リチウムアルミニウムジブチルアミド試薬（Ｇ．Ｅ．Ｋｅｌｌｕｍ ａｎｄ Ｋ．Ｌ．Ｕｇｌｕｍ，Ａｎａｌ．Ｃｈｅｍ．，３９，１６２３（１９６７））により定量することができる。
【００１４】
アセチル化処理の条件は一般式（２）で表わされる環状シロキサンを溶解する溶剤の種類およびアセチル化剤の種類により異なる。溶剤がトルエン、キシレン等の炭化水素系非極性溶剤で、アセチル化剤が塩化アセチルの場合、処理温度は特に限定されず、室温から沸点以下の温度を採用することができる。処理時間も特に限定されず、塩化アセチル添加後、直ちに後に述べるリビング重合促進剤を添加して重合を開始させてもよく、また塩化アセチルで数時間処理後、リビング重合促進剤を添加して重合を開始させてもよい。
【００１５】
アセチル化剤として無水酢酸を使用する場合、室温から沸点以下の温度で処理することができるが、処理を充分に行うために沸点５０℃以上の非極性溶剤を用い、５０℃から１００℃の間の温度で処理するのが特に好ましい。処理時間は上記処理温度で３０分から３時

間が好ましい。

【００１６】

一般式（２）で表わされる環状シロキサンを溶解する溶剤として、テトラヒドロフラン等の極性溶剤を用いる場合は、一般式（１）で表わされる開始剤添加直後に重合が開始するため、重合反応の温度で開始剤添加後直ちにアセチル化剤である塩化アセチルまたは無水酢酸を添加することが好ましい。

【００１７】

このアニオンリビング重合によって得られるリビングポリマーの重合度は、使用する一般式（１）で表わされる開始剤と重合によって消費される一般式（２）で表わされる環状シロキサンのモル比を決めることにより自由にコントロールできる。ただし、本発明において、環状シロキサンに開始剤を加え、次いで環状シロキサン中のジシラノールをアセチル化剤で処理する場合は、ジシラノールが一般式（１）で表わされる開始剤によりリチオ化され、このリチオ化されたジシラノールはアセチル化剤によりアセチル化され、さらにアセチル基は一般式（１）で表わされる開始剤と反応し、この開始剤で置換される。つまりアセチル化剤に対して一般式（１）で表わされる開始剤は２倍当量消費されるため、添加したアセチル化剤のモル数の２倍量を一般式（１）で表わされる開始剤のモル数に加算することが必要である。

【００１８】

また、炭化水素系非極性溶剤での無水酢酸処理で、最初シラノール基に対して化学量論の２倍量のアルキルリチウムを反応させ、次にシラノール基に対して化学量論の無水酢酸を加える方法を用いた場合、次に添加する一般式（１）で表される開始剤に、添加した無水酢酸のモル数の２倍量の開始剤を加算する必要はない。

【００１９】

また、アニオンリビング重合は適当な溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、ｎ－ヘキサン等の非極性溶剤に、重合促進剤としてジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ダイグラム等の極性溶剤を添加した混合溶媒や、上記極性溶剤を使用することが好ましく、これらの混合溶媒や極性溶剤は使用前に充分精製しておくことが望ましい。

【００２０】

アニオンリビング重合の温度は、－５０℃～１４０℃が好ましく、特に－１０℃～４０℃が好ましい。重合時間は反応温度によって大きく変化するが、反応温度－１０℃～４０℃の場合、おおむね１～３０時間が適当である。

【００２１】

アニオンリビング重合の進行は、ガスクロマトグラフィーなどの分析手段で一般式（２）で表わされる環状シロキサンの減少量を求めることにより追跡することができる。このアニオンリビング重合は、上記環状シロキサンの転化率が一定の値に達したところで酸、または一般式（３）で表わされるクロロシラン誘導体成分を添加することで停止するのが好ましい。一般式（２）で表わされる環状シロキサンの転化率は６０～１００％が好ましく、さらに好ましくは７５～９８％である。

【００２２】

本発明におけるアニオンリビング重合の停止反応では、リビング重合における成長末端の活性種と酸または一般式（３）で表わされるクロロシラン誘導体を反応させる。ここで使用される酸としては具体的に含水炭酸ガス、希塩酸、燐酸等の鉱酸、または酢酸、プロピオン酸等の有機酸が例示される。一方、クロロシラン誘導体としては具体的にジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、クロロプロピルジメチルクロロシラン、メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、アクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、ビニルベンジルジメチルクロロシラン、スチリルジメチルクロロシラン等が挙げられる。

【００２３】

本発明においては、アニオンリビング重合停止後の重合体溶液から目的物を単離するため

に、イオン交換水を加えて重合体を水洗し、さらに有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、濾過し、減圧蒸留により濾液から反応溶媒、未反応原料および低分子量不純物を除去するのが好ましい。

【００２４】

上記した方法により調製されるジオルガノポリシロキサンは、分子量分布が制御され、１分子当たり末端官能基を１個有する、単分散ポリマーである。

【００２５】

【発明の実施の形態】

本発明のジオルガノポリシロキサンの製造方法を実施例により詳細に説明する。

【実施例】

実施例１

３００mlフラスコに窒素気流下、トルエン１００ｇとアミド試薬で定量した結果シラノール基の含有量が１５０ｐｐｍ（０．７９４×10^{-3}ｍｏｌ）であるヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４０ｍｏｌ）を仕込み、１５０℃で１時間トルエン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン溶液２４ｇを留出させながら共沸脱水を実施した。この系を室温まで冷却後、得られた生成物の組成をＧＣ（ガスクロマトグラフィー）で分析したところ、トルエン８３．０ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８３．０ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６４ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を４．５ml（７．３８×10^{-3}ｍｏｌ）加え、１時間攪拌後、無水酢酸０．０７ｇ（０．６９×10^{-3}ｍｏｌ）を添加し、１００℃で３０分間攪拌した。次に、１５℃で、ジメチルホルムアミドを８ml加え、２時間重合させた。

【００２６】

次いで、３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを１．６ｇ（７．２×10^{-3}ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は８２％であった。さらに、得られた生成物にイオン交換水を加えて水洗し、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後に濾過し、ロータリーエバポレーターで、濾液からトルエン、未反応のヘキサメチルシクロトリシロキサンおよび低分子量不純物を溜去させた。

得られたジオルガノポリシロキサンは６８ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ゲル透過クロマトグラフィー）（ポリスチレン換算）で１４，１００、分散度は１．０３であった。

【００２７】

実施例２

３００mlフラスコに窒素気流下、トルエン１００ｇとシラノール基２７３ｐｐｍ（１．４５×10^{-3}ｍｏｌ）を含有するヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４０ｍｏｌ）を仕込み、実施例１と同様に共沸脱水を１５０℃で１時間実施した。冷却後ＧＣで組成を分析したところトルエン８０．０ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８１．０ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６４ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を５．２ml（８．５３×10^{-3}ｍｏｌ）加え、１時間攪拌後、アセチルクロライド０．１１５ｇ（１．４７×10^{-3}ｍｏｌ）を添加し、３０分間攪拌した。これに１５℃でジメチルホルムアミドを８ml加え、２．５時間重合させた。

【００２８】

次いで、３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを１．５ｇ（６．７×10^{-3}ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は９０％であった。それから、実施例１と同様に後処理を行った。

得られたジオルガノポリシロキサンは７０ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１６，６００、分散度は１．０３であった。

【００２９】

実施例３

３００mlフラスコに窒素気流下、トルエン１００ｇとシラノール基４９１ｐｐｍ（２．６

×１０$^{-3}$ｍｏｌ）を含有するヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４０ｍｏｌ）を仕込み、実施例１と同様に共沸脱水を１５０℃で１時間実施した。冷却後ＧＣで組成を分析したところトルエン８６．４ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８４．３ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６３ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を３．２ｍｌ（５．２１×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、１時間攪拌後、無水酢酸０．２６３ｇ（２．５７×１０$^{-3}$ｍｏｌ）を添加し、１００℃で３０分攪拌した。室温まで冷却後、開始剤としてｎ－ブチルリチウムの１．６３ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を５．０ｍｌ（８．１５×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、１時間攪拌した。これに１５℃でジメチルホルムアミドを９ｍｌ加え、２時間重合させた。

【００３０】

さらに、３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを２．２ｇ（１０×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は８８％であった。これ以後の処理は実施例１と同様である。

得られたジオルガノポリシロキサンは８４ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１１，０００、分散度は１．０４であった。

【００３１】

参考例１

実施例１と同様に、フラスコにトルエン１００ｇと蒸留精製したシラノール基を含有しないヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４ｍｏｌ）を仕込み、共沸脱水を実施した。共沸脱水後の組成はトルエン８８ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８４．５ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６６ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を３．６ｍｌ（５．９８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、１時間攪拌した。これに１５℃でジメチルホルムアミドを８ｍｌ加え、２時間重合させた。さらに３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを１．６ｇ（７．２×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は８６％であった。それから、実施例１と同様に後処理を行った。得られたジオルガノポリシロキサンは７１ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１５，１００、分散度は１．０４であった。

【００３２】

比較例１

実施例１と同様に、フラスコにトルエン１００ｇとシラノール基１４１ｐｐｍ（０．７４６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）を含有するヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４ｍｏｌ）を仕込み、共沸脱水を実施した。共沸脱水後の組成はトルエン８２．０ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８２．０ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６６ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を３．４ｍｌ（５．６４×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、１時間攪拌した。これに１５℃でジメチルホルムアミドを８ｍｌ加え、２．３時間重合させた。さらに３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを１．５ｇ（６．８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は８８％であった。それから、実施例１と同様に後処理を行った。

得られたジオルガノポリシロキサンは７０ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１６，７００、分散度は１．０５であった。

【００３３】

比較例２

実施例１と同様に、フラスコにトルエン１００ｇとシラノール基２７０ｐｐｍ（１．４３×１０$^{-3}$ｍｏｌ）を含有するヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４ｍｏｌ）を仕込み、共沸脱水を実施した。共沸脱水後の組成はトルエン８１．０ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８１．０ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６６ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を５．５ｍｌ（９．１３×１０$^{-3}$ｍｏｌ）加え、１時間攪拌した。これに１５℃でジメチルホルムアミドを８ｍｌ加え、２時間重合させた。さらに３－メタクリ

ロキシプロピルジメチルクロロシランを２．５ｇ（０．０１１ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は９０％であった。それから、実施例１と同様に後処理を行った。

得られたジオルガノポリシロキサンは７２ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１１，３００、分散度は１．０６であった。

【００３４】

比較例３

実施例１と同様に、フラスコにトルエン１００ｇとシラノール基４９１ｐｐｍ（２．６×10^{-3}ｍｏｌ）を含有するヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４ｍｏｌ）を仕込み、共沸脱水を実施した。共沸脱水後の組成はトルエン８７．０ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８５．２ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６３ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を５．０ml（８．１５×10^{-3}ｍｏｌ）加え、１時間攪拌した。これに１５℃でジメチルホルムアミドを９ml加え、２時間重合させた。さらに３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを２．２ｇ（０．０１０ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は８１％であった。これ以後の処理は実施例１と同様である。

得られたジオルガノポリシロキサンは８４ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１３，７００、分散度は１．０６であった。

【００３５】

比較例４

実施例１と同様に、フラスコにトルエン１００ｇとシラノール基４９１ｐｐｍ（２．６×10^{-3}ｍｏｌ）を含有するヘキサメチルシクロトリシロキサン９０ｇ（０．４ｍｏｌ）を仕込み、共沸脱水を実施した。共沸脱水後の組成はトルエン８７．７ｇ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン８３．３ｇであった。次に、ｎ－ブチルリチウムの１．６３ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を１．６ml（２．６１×10^{-3}ｍｏｌ）加え、１時間攪拌後、トリメチルクロロシランを０．２８２ｇ（２．６０×10^{-3}ｍｏｌ）添加し、室温で１時間攪拌した。開始剤としてｎ－ブチルリチウムの１．６３ｍｏｌ／ｌ－ヘキサン溶液を５．０ml（８．１５×10^{-3}ｍｏｌ）加え、さらに１時間攪拌した。これに２０℃でジメチルホルムアミドを９ml加え、２．５時間重合させた。さらに３－メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランを２．２ｇ（０．０１０ｍｏｌ）加え、３時間攪拌して重合を停止させた。このときのヘキサメチルシクロトリシロキサンの転化率は８９％であった。これ以後の処理は実施例１と同様である。

得られたジオルガノポリシロキサンは８３ｇであった。ジオルガノポリシロキサンの数平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で１２，２００、分散度は１．０５であった。

【００３６】

参考例２

上記実施例および比較例で得られたマクロモノマーとアクリル系のモノマーを次のように共重合させてグラフトポリマーを合成した。

３００mlのフラスコに窒素気流下、トルエン１５０ｇ、マクロモノマー２２．５ｇ、アクリル酸ブチル４５ｇ、アゾビスイソブチロニトリル１．００ｇを仕込み、６２℃で８時間重合させた。得られたグラフトポリマーの重量平均分子量を表１にまとめた。表中の重量平均分子量はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で求めた。

【００３７】

【表１】

マクロモノマー	グラフトポリマー重量平均分子量	分子量分布
実施例１	218,000	3.22
実施例２	235,000	3.24
実施例３	238,000	3.95
参考例１	218,000	3.01
比較例１	319,400	3.73
比較例２	447,000	6.77
比較例３	ゲル化	—
比較例４	384,000	5.66

【００３８】

表１より明らかなように、環状シロキサンをアセチル化剤で未処理の場合、ヘキサメチルシクロトリシロキサン中のシラノール基含有量が増加するとともに、グラフトポリマーの重量平均分子量は増加した。アセチル化処理を行った場合は、得られたグラフトポリマーは高分子量化せず、シラノール基を含有しないヘキサメチルシクロトリシロキサンを用いたブランク（参考例１）とほぼ同じであり、トリメチルクロロシラン処理より効果が認められた。示す）

【００３９】

【発明の効果】

本発明に従って製造されるジオルガノポリシロキサンは分子量分布が狭く制御され、副反応が抑制され、分子の片末端に官能基を１個有し、両末端に官能基を有するシロキサンの含有量が少ない単分散ポリマーである。このような高純度のジオルガノポリシロキサンを用いることにより、グラフト重合時に生成されるグラフトポリマーの高分子量化、またはゲル化を引き起こさずに、構造の明確なグラフトポリマーを得ることができる。この高純度片末端官能基変性ジオルガノポリシロキサンまたはこれを用いたグラフトポリマーは、各種フィルム、プラスチック、ゴム、ワックスなどの高分子物質や紙、ガラス等の表面処理剤、またはシャンプー、リンス、ヘアーセット剤等の日用品の改質剤として用いられ、これらの製品に撥水性、防汚性、非接着性、耐熱性、耐摩耗性、生体適合性などの機能を付与することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－３４０７４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３２９０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１９５３８９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３９０７８５１（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G 77/00-62
WPI(DIALOG)