

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4163761号
(P4163761)

(45) 発行日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)

(24) 登録日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 251/22 (2006. 01)

C O 7 C 251/22

C O 7 C 39/06 (2006. 01)

C O 7 C 39/06

C O 7 C 43/23 (2006. 01)

C O 7 C 43/23

C

C O 7 C 211/50 (2006. 01)

C O 7 C 211/50

C O 7 C 211/54 (2006. 01)

C O 7 C 211/54

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-269814
 (22) 出願日 平成7年10月18日 (1995. 10. 18)
 (65) 公開番号 特開平8-208581
 (43) 公開日 平成8年8月13日 (1996. 8. 13)
 審査請求日 平成14年8月20日 (2002. 8. 20)
 (31) 優先権主張番号 P4437667.7
 (32) 優先日 平成6年10月21日 (1994. 10. 21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, 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

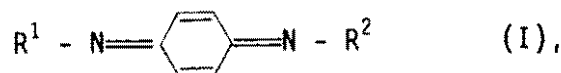
(54) 【発明の名称】 N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンの製造方法、該ジイミンからなる安定剤、オルガノ
 シラン組成物、その安定化法、および相転移触媒法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I :

【化 1】



[式中、R¹ および R² は同じかまたは異なり、かつフェニル基、3 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖または分枝鎖状のアルキル基およびシクロヘキシル基のいずれかを表す] で表される N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンの製造方法において、相当する N, N' - ジ置換された p - フェニレンジアミンを、酸化剤として分子の酸素を使用して、アルカリ金属アルコラート 5 ~ 15 質量 % を含有するアルカリ / アルコール溶液中で、10 ~ 60 の温度で酸化することを特徴とする、N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンの製造方法。

【請求項 2】

酸化剤として窒素との混合物の酸素を使用する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

酸化剤として 0.1 容量% 以上および 2.1 容量% 以下の酸素を含有する酸素 / 窒素混合物を使用する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

酸化剤として 0.1 容量% 以上および 8.4 容量% 以下の酸素を含有する酸素 / 窒素混合物を使用する請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

酸化を 20 ~ 40 の温度で実施する請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

酸化を 25 ~ 35 の温度で実施する請求項 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

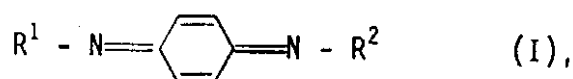
【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般式 I :

【0002】

【化 16】



【0003】

[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および / または 3 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖および / または分枝鎖状のアルキル基および / またはシクロヘキシル基を表す] で表される N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンの製造方法およびその使用に関する。

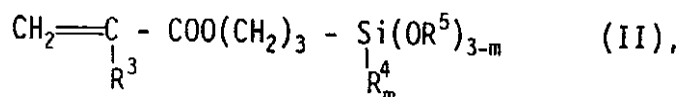
20

【0004】

更に本発明は、一般式 II :

【0005】

【化 17】



30

【0006】

[式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なる 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基を表し、m は 0、1 または 2 である] で表されるメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランおよびその製造方法およびその安定化法に関する。一般式 II のオルガノシランは以下にアクリルシランと記載する。

【0007】

【従来の技術】

一般式 I の N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンは市販の製品でないが、それにもかかわらず有利な化学的および物理的特性を有する化合物である。

40

【0008】

N, N' - ジ置換された p - キノンジイミン (以下にジイミンと記載する) の公知の製造方法のために、出発物質として相当する N, N' - ジ置換された p - フェニレンジアミンを使用し、これに酸化剤を作用させて相当するジイミンに移行する。以下に N, N' - ジ置換された p - フェニレンジアミンをジアミンと記載する。ジイミンの製造方法は技術水準によりごくわずかの収率または不純な生成物を生じるかまたは不経済であり、またはきわめて有毒な化合物を使用する。

【0009】

たとえば、希釈した酢酸溶液中でクロム酸で酸化することにより相当するジアミンから N

50

, N' - ジフェニル - p - キノンジイミンを製造することが記載されている (Chem. Ber. 46 (1913) S. 1853)。この場合に形成されるジイミンは無定形の精製されにくい形で沈殿し、数回の再結晶により精製しなければならない。副生成物としてかなり多くの量のクロムを含有する酢酸水溶液が生じ、これを除去するために経費がかかる。

【0010】

更に、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミンのベンゼン溶液をフェリシアン化カリウム水溶液と振出することにより N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミンを製造することは公知である (F. Feichtmayr u. F. Wuerstlin, Berichte der Bunsengesellschaft Bd. 67 (1963) S. 435)。反応成分が別々の相に存在するために、反応がきわめて緩慢に進

10

【0011】

同様の方法が N - フェニル - N' - イソプロピル - p - キノンジイミンおよび N - フェニル - N' - シクロヘキシル - p - キノンジイミンを製造するために記載されている (L. Kotulak et al. Collect. Czech. Chem. Commun. 48 (1983) 12, S. 3384 ~ 3395)。

【0012】

酸化剤としてフェリシアン化カリウムの代りに酸化銀を使用することが提案されている (L. Kotulak et al. Collect. Czech. Chem. Commun. 48 (1983) 12, S. 3384 ~ 3395)。しかしながら酸化銀はきわめて高価であり、処理しにくい化学製品である。

【0013】

相当するジアミンの空気酸化により N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンを製造することは公知である。

20

【0014】

たとえば N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミンを大過剰のアゾイソ酪酸ジニトリル (AIBN) の存在下で空気酸素によりジイミンに変換する (C. E. Boozer et al., Journ. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) S. 3233)。使用される AIBN の毒性、溶剤としてクロロベンゼンの使用およびこの方法での低い収率が欠点である。

【0015】

米国特許第 2 1 1 8 8 2 6 号明細書には、N, N' - ジ置換された p - アリーレンジアミンを固体のアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物、- 水酸化物、- 炭酸塩または - アミドの存在下で空気と酸化することにより相当する p - キノンジイミンを製造することが記載されている。固体反応、130 ~ 180 の高い反応温度および 8 時間までの長い反応時間が欠点であり、その際形成されるジイミンのかかなりの分解が起こりうる。

30

【0016】

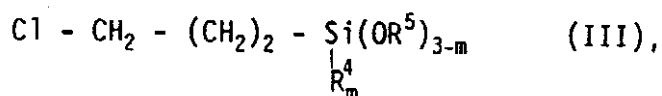
触媒として重金属塩の付加的な使用により反応温度を低下することができるが、この塩は得られた N, N' - ジ置換された - p - キノンジイミンから除去しにくい。

【0017】

欧州特許第 0 4 3 7 6 5 3 号明細書には、メタクリル酸またはアクリル酸のアルカリ金属塩をテトラアルキルアンモニウムタイプの相転移触媒の存在下で一般式 III :

【0018】

【化 18】



【0019】

[R⁴, R⁵および m は前記のものを表す] で表されるクロロプロピルシランと反応させることによる一般式 III のオルガノシランの製造が記載されており、この場合に好ましくないポリマー形成、特に “ポップコーン” ポリマーの形成を阻止するために安定剤として前

40

50

記の例のN, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミンを使用する。たとえば重金属塩が好ましくないアクリルシランの重合を引き起こし、かつアルコキシシラン官能基のシロキサン形成を促進しうることは公知である。アクリルシランの精製は蒸留による手段により行う。

【0020】

相転移触媒法（以下にPTC法と記載する）によるアクリルシランの製造は一般に4つの個々の工程からなる。

【0021】

工程1：アルカリ金属メタクリレートまたはアクリレートの製造、
 工程2：前記塩を相転移触媒の存在下でクロロプロピルアルコキシシランと反応させることによるアクリルシランの製造、
 工程3：随伴生成物アルカリ金属塩化物の分離、
 工程4：粗製生成物の蒸留による処理、
 安定剤系の添加は、一般に第1工程、アルカリ金属アクリレートの製造後に行う。

10

【0022】

前記の安定剤が第四工程、一般式IIの粗製のオルガノシランの蒸留による処理においてその揮発しにくさのために気相にならないことはPTC法ではあまり有利でない。これは特に連続的に方法を実施する場合に蒸留カラムまたは管系において“ポップコーン”ポリマーの形成を生じ、それにより運転障害または装置の損失を生じることがある。

20

【0023】

ドイツ特許第3832621号明細書においては、触媒として H_2PtCl_6 を使用してトリアルキルシランをアシルメタクリレートに付加する方法により製造したアクリルシランの安定化を改良するために、N, N' - ジ置換されたp - フェニレンジアミンおよび立体障害フェノールからなる安定剤の組合せが記載されており、この場合にジアミンが粗製のアクリルシランの蒸留による後処理の際に底部生成物を安定化させ、揮発性のフェノールが気相を安定化させる。この方法の工業的な実施には製造工程の前または終了後に安定剤の添加が用意されている。しかしながら達成可能なアクリルシランの収率は不十分である。

【0024】

更にN, N' - ジ置換されたジアミンおよび立体障害フェノールからなる安定剤の組合せはPTC法によりアクリルシランの製造を実施する場合に有効でないと示された。この場合に、第1工程、アルコールのアルカリ金属アルコラート溶液およびメタクリル酸またはアクリル酸からアルカリ金属メタクリレートまたはアクリレートを一般的な方法で製造する工程の経過中または終了後の安定剤組合せの添加により、フェノール成分を非揮発性のアルカリ金属フェノラートに移行し、しかも塩を製造する場合に酸またはアルコラートが存在するかどうかに関係である。従って粗製のアクリルシランを蒸留により後処理する場合に遊離した揮発性のフェノールを使用せず、それによりカラム中に“ポップコーン”ポリマーの形成を生じ、生成物の収率を劣化させる。

30

【0025】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、N, N' - ジ置換されたp - キノンジイミンの経済的なかつ環境に問題のない製造方法を提供し、製造工程中に、特に蒸留による生成物の後処理の際に一般式IIのオルガノシランの重合を阻止する安定剤系を提供することである。

40

【0026】

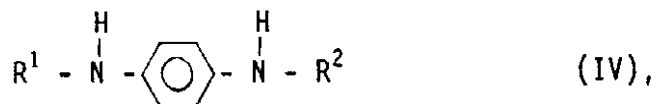
【課題を解決するための手段】

意想外にも、アルカリ/アルコール溶液中で適当な酸化剤の存在下で相当するN, N' - ジ置換されたジアミンからp - キノンジイミンの形成が特に良好に行われることが判明した。ここで相当するジアミンとは、一般式IV：

【0027】

【化19】

50



【 0 0 2 8 】

[式中、 R^1 および R^2 は、一般式 I の N , N ' - ジ置換された p - キノンジイミンにおけるような同一の有機基である] で表される N , N ' - ジ置換された p - フェニレンジアミンのことである。適当な酸化剤としてたとえば分子の酸素が挙げられる。これに対して酸性または中性媒体中では酸化は行われなかつたまたは十分に行われなかつた。更にアルカリ / アルコール媒体としてジアミンの酸化の際にアルカリ金属アルコラート溶液が特に適していることが判明した。好ましくはアルコールをベースとするアルカリ金属水酸化物溶液を使用することができる。

10

【 0 0 2 9 】

更に、一般式 I の N , N ' - ジ置換された p - キノンジイミンがアクリルシランの安定化をその製造中に、特に蒸留による後処理の際に底部および気相において同じように引き起こし、改良された収率を生じることが判明した。

【 0 0 3 0 】

N , N ' - ジ置換された p - キノンジイミンを P T C 法の間一般式 I V の N , N ' - ジ置換された p - フェニレンジアミンの適当な酸化により製造することができ、方法の実施およびアクリルシランの製造にその他の点で不利に影響しないことは特に意想外である。従って、簡単かつ経済的な方法で P T C 法をなお明らかに改良することができる。

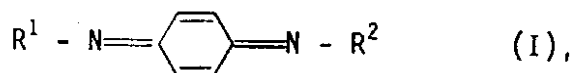
20

【 0 0 3 1 】

従って、本発明の対象は、一般式 I :

【 0 0 3 2 】

【 化 2 0 】



【 0 0 3 3 】

[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および / または 3 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖および / または分枝鎖状のアルキル基および / またはシクロヘキシル基を表す] で表される N , N ' - ジ置換された p - キノンジイミンの製造方法であり、該方法は相当する N , N ' - ジ置換された p - フェニレンジアミンをアルカリ / アルコール溶液中で酸化することを特徴とする。

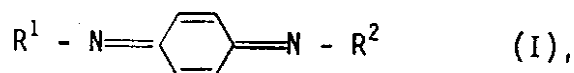
30

【 0 0 3 4 】

更に、本発明の対象は、一般式 I :

【 0 0 3 5 】

【 化 2 1 】



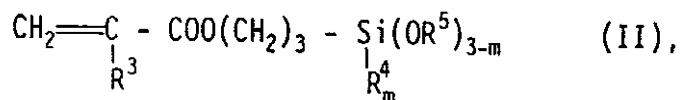
40

【 0 0 3 6 】

[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および / または 3 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖および / または分枝鎖状のアルキル基および / またはシクロヘキシル基を表す] で表される N , N ' - ジ置換された p - キノンジイミンを、一般式 I I :

【 0 0 3 7 】

【 化 2 2 】



【 0 0 3 8 】

[式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なる1～4個のC原子を有するアルキル基を表し、 m は0、1または2である] で表されるメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランを安定化するために使用することである。

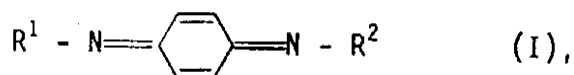
10

【 0 0 3 9 】

本発明の対象は、更に安定剤として一般式 I :

【 0 0 4 0 】

【 化 2 3 】



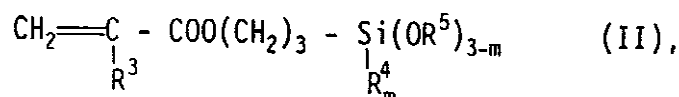
【 0 0 4 1 】

[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および / または3～8個のC原子を有する直鎖および / または分枝鎖状のアルキル基および / またはシクロヘキシル基を表す] で表される1種以上のN, N' - ジ置換されたp - キノンジイミンを含有する一般式 I I :

20

【 0 0 4 2 】

【 化 2 4 】



30

【 0 0 4 3 】

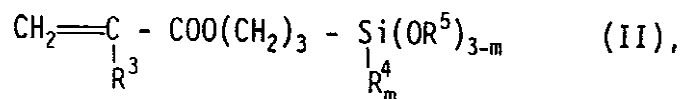
[式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なる1～4個のC原子を有するアルキル基を表し、 m は0、1または2である] で表されるメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランである。

【 0 0 4 4 】

更に、本発明の対象は、一般式 I I :

【 0 0 4 5 】

【 化 2 5 】



40

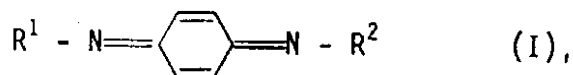
【 0 0 4 6 】

[式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なる1～4個のC原子を有するアルキル基を表し、 m は0、1または2である] で表されるメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランを安定化する方法であり、該方法は、安定剤として一般式 I :

【 0 0 4 7 】

【 化 2 6 】

50



【 0 0 4 8 】

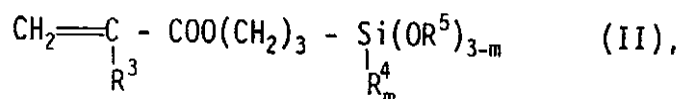
[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および／または3～8個のC原子を有する直鎖および／または分枝鎖状のアルキル基および／またはシクロヘキシル基を表す] で表されるN, N' - ジ置換されたp - キノンジイミンを使用することを特徴とする。

【 0 0 4 9 】

本発明のほかの対象は、一般式 I I :

【 0 0 5 0 】

【 化 2 7 】

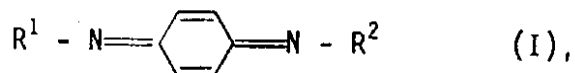


【 0 0 5 1 】

[式中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なる1～4個のC原子を有するアルキル基を表し、mは0、1または2である] で表されるメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランを製造するための相転移触媒法 (P T C 法) であり、該方法は、一般式 I I の粗製のオルガノシランを P T C 法の間に、一般式 I :

【 0 0 5 2 】

【 化 2 8 】



【 0 0 5 3 】

[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および／または3～8個のC原子を有する直鎖および／または分枝鎖状のアルキル基および／またはシクロヘキシル基を表す] で表されるN, N' - ジ置換されたp - キノンジイミンにより安定化することを特徴とする。

【 0 0 5 4 】

本発明による一般式 I のp - キノンジイミンの製造方法においては、相当するジアミンの酸化の際にアルカリ / アルコール溶液のアルカリ成分としてアルカリ金属アルコラートおよび／またはアルカリ金属水酸化物を使用することができる。

【 0 0 5 5 】

アルカリ / アルコール溶液は有利にはアルカリ金属アルコラートを5～15重量%含有する。これより高いまたは低いアルコラート濃度を使用することができるが、15重量%より高い濃度では増加する程度で副生成物としてN, N' - ジ置換された2, 5 - ジアルコキシ - p - キノンジイミンを生じ、5重量%より低い濃度では酸化がますます緩慢に進行する。アルカリ金属アルコラートは有利にはナトリウムおよびカリウムのメチラートおよびエチラートである。

【 0 0 5 6 】

この場合にアルコールとして、たとえば炭素骨格中に1～6個のC原子を有する一級、二級または三級アルコールを使用することができ、メタノールおよびエタノールが有利である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

酸化のために、使用される一般式 I V のジアミンは完全にまたは一部分だけ使用されるアルコール溶液に溶けて存在してもよい。

【 0 0 5 8 】

副生成物の形成を少なく維持するために、急速な酸化が有利である。酸化は有利には 10 ~ 60 の温度で、より有利には 20 ~ 40 の温度で、特に有利には 25 ~ 35 の温度で実施する。

【 0 0 5 9 】

酸化剤として分子の酸素を使用することができる。酸化剤として有利には窒素との混合物の酸素を使用する。その際、酸化剤として有利には 0.1 容量% 以上および 2.1 容量% 以下の酸素、特に有利には 0.1 容量% 以上および 8.4 容量% 以下の酸素を含有する酸素 / 窒素混合物を使用する。有利には放圧で作動する。しかしながら高圧で、好ましくは 5 バールで作動することができる。

10

【 0 0 6 0 】

本発明により製造されるまたは使用されるジイミンは純粋でない形で存在してもよく、その際酸化反応の生成物は N, N' - ジ置換された p - フェニレンジアミンおよび N, N' - ジ置換された p - キノンジイミンの混合物を含有することができる。すでにジアミンからジイミンへの 10 % の転化率において一般式 I I のオルガノシランへの添加は安定化作用することができるが、ジアミン転化率は 30 % 以上でなければならない。

【 0 0 6 1 】

20

本発明により製造されるジイミンは、通常の後処理法、たとえば減圧下の蒸留による後処理、再結晶またはカラムクロマトグラフィーにより、純粋の形で製造することができる。しかしながら分析による純粋の形の使用は本発明によるジイミンの使用の前提条件でない。本発明による一般式 I I のオルガノシランのためには、一般式 I の p - キノンジイミン含量は、有利には 0.0005 重量% 以上 1.5 重量% まで、より有利には 0.01 ~ 1.0 重量%、特に有利には 0.1 ~ 0.5 重量% である。

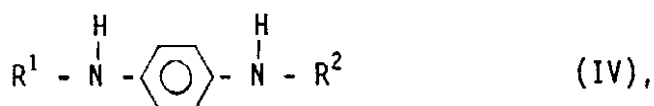
【 0 0 6 2 】

付加的な安定剤として、本発明によるオルガノシランは、一般式 I V :

【 0 0 6 3 】

【 化 2 9 】

30



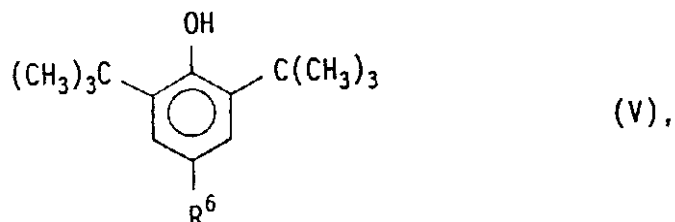
【 0 0 6 4 】

[式中、R¹ および R² は同じかまたは異なり、かつフェニル基および / または 3 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖および / または分枝鎖状のアルキル基および / またはシクロヘキシル基を表す] で表される N, N' - ジ置換された p - フェニレンジアミンおよび / または一般式 V :

40

【 0 0 6 5 】

【 化 3 0 】



50

【 0 0 6 6 】

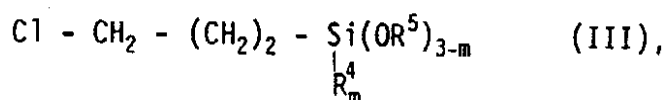
[式中、 R^6 は1～4個のC原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を表す] で表される揮発性の立体障害フェノールを含有することができる。

【 0 0 6 7 】

冒頭に記載の P T C 法においては、一般式 I I のオルガノシランはアルカリ金属メタクリレートまたはアルカリ金属アクリレートおよび一般式 I I I :

【 0 0 6 8 】

【 化 3 1 】



10

【 0 0 6 9 】

[式中、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なる1～4個のC原子を有するアルキル基を表し、 m は0, 1または2である] で表されるクロロプロピルアルコキシシランから得られる。

【 0 0 7 0 】

本発明による一般式 I I のメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランの安定化法により、安定剤として使用される一般式 I の p - キノンジイミンを一般式 I I のオルガノシランの製造工程中に添加することができる。

20

【 0 0 7 1 】

しかしながら、安定剤として使用される一般式 I の p - キノンジイミンを一般式 I I のオルガノシランの製造工程中に製造することもできる。この場合は一般式 I の p - キノンジイミンを相当する一般式 I V の p - フェニレンジアミンの酸化により製造することができる。酸化剤として、有利には窒素との混合物の酸素を使用する。酸化は有利には10～60の温度で、より有利には20～40の温度で、特に有利には25～35の温度で実施する。

【 0 0 7 2 】

一般式 I の p - キノンジイミンはたとえば P T C 法の第1工程の反応媒体中で相当する一般式 I V の p - フェニレンジアミンの酸化により製造することができる。

30

【 0 0 7 3 】

従って、まず装入したアルカリ金属アルコラート量をメタクリル酸またはアクリル酸の添加により中和し、たとえばメタノール溶液中に生じた塩量を取り去った後に残った、溶けたアルカリ金属アルコラートの重量割合が5～15重量%であるように実施することができる。

【 0 0 7 4 】

一般式 I V の N, N' - ジ置換されたジアミンを導入後、適当な O_2 酸化によりジアミンからジイミンへの所望の転化を生じることができる。酸化剤として使用される分子の酸素を、前記の系に存在する成分のいずれとも爆発可能な混合物を生じないように不活性ガス、有利には窒素により希釈することができる。

40

【 0 0 7 5 】

引き続き、化学量論的な塩の形成のために更に酸を加えることができる。しかしながら、わずかに過剰のアルコラートが残留してもよく、従って水で1:1の比に混合した均一のアアルコール塩試料は8～11のpH値に達する。

【 0 0 7 6 】

このアルカリ/アルコール媒体中で本発明により製造されたジイミンは長時間にわたって安定であると示された。

【 0 0 7 7 】

第2工程の相転移触媒作用した反応の実施後にまたは第3工程の塩の分離後に今や一般式

50

ⅠⅠの粗製のオルガノシランが存在する。本発明によりここで安定化した一般式ⅠⅠの粗製のオルガノシランは、一般式Ⅰの p - キノンジイミンを有利には 0 . 0 0 0 5 重量% より多く 1 . 5 重量% まで、より有利には 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量%、特に有利には 0 . 1 ~ 0 . 5 重量% 含有する。

【 0 0 7 8 】

有利には N , N ' - ジ置換された p - キノンジイミンは、安定化すべきアクリルシランの沸点より高くない揮発性を有するものである。有利にはジイミンの揮発性はアクリルシランの沸点よりわずかに低い。

【 0 0 7 9 】

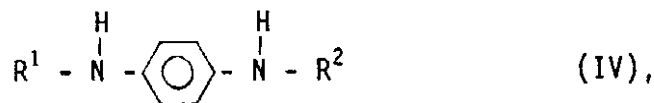
実際に示されるように、P T C 工程中に安定剤として使用される一般式Ⅰの p - キノンジイミンを添加および/または製造することができる。

【 0 0 8 0 】

しかしながら、一般式ⅠⅠのオルガノシランを安定化する本発明による方法のために、付加的な安定剤として、一般式ⅠⅤ：

【 0 0 8 1 】

【 化 3 2 】

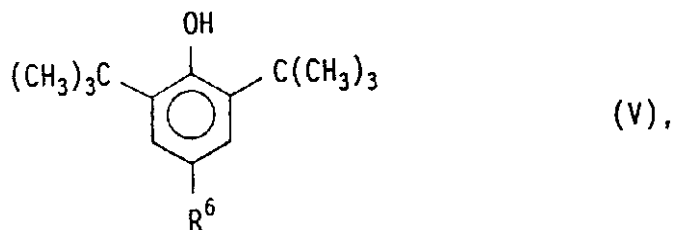


【 0 0 8 2 】

[式中、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、かつフェニル基および/または 3 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖および/または分枝鎖状のアルキル基および/またはシクロヘキシル基を表す] で表される N , N ' - ジ置換された p - フェニレンジアミンおよび/または一般式Ⅴ：

【 0 0 8 3 】

【 化 3 3 】



【 0 0 8 4 】

[式中、 R^6 は 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を表す] で表される揮発性の立体障害フェノールを使用することもできる。好ましくはフェノール安定剤は一般式ⅠⅠのアクリルシランに匹敵する沸点を有する。

【 0 0 8 5 】

一般式ⅠⅠのオルガノシランの精製は一般に蒸留処理により行う。これは簡単な蒸発または薄層蒸発および/または精留塔蒸留により行うことができる。

【 0 0 8 6 】

一般式Ⅰの p - キノンジイミンを含有する一般式ⅠⅠの粗製のオルガノシランは高沸点物を分離するために有利にはフラッシュ蒸留する。フラッシュ蒸留とはたとえば薄層蒸発機による蒸留による前精製のことである。

【 0 0 8 7 】

アクリルシランの粗製生成物の蒸留による後処理の有利な構成はフラッシュ蒸留 (前工程) と精留塔蒸留の組合せである。前工程で触媒、未反応のジアミン、残留塩およびわずかの量のポリマーを分離することができる。

【 0 0 8 8 】

フラッシュ留出物は、有利には5重量ppmより多く15000重量ppmまで、より有利には10～3000重量ppmおよび特に有利には50～1000重量ppmの量の一般式Ⅰのp-キノンジイミンを用いて安定化する。

【 0 0 8 9 】

引き続きフラッシュ留出物を好ましくは分別蒸留する。

【 0 0 9 0 】

本発明により製造されるおよび使用されるジイミンの利点は、該ジイミンが高い揮発性を有し、アクリルシランの蒸留の際に気相になり、更にそこで安定化する、すなわち重合阻止作用をすることである。その際カラムの頭部を介して蒸留したメタクリルオキシ基または

10

【 0 0 9 1 】

一般式ⅠⅡのメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランに、有利には分別蒸留後に、一般式Ⅴの無色の、立体障害フェノールを更に安定化するために添加する。有利には2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールを添加する。蒸留による後処理はバッチ法および連続法で実施可能である。

【 0 0 9 2 】

N, N'-ジ置換されたジイミンの濃度測定は好ましくは光度測定法により行う。

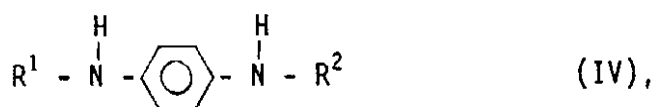
【 0 0 9 3 】

本発明によるPTC法においては、一般式Ⅰのp-キノンジイミンおよび一般式ⅠⅤ：

20

【 0 0 9 4 】

【 化 3 4 】



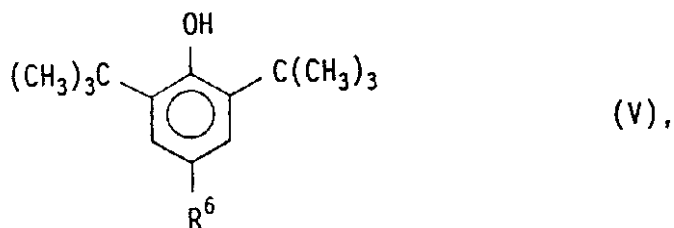
【 0 0 9 5 】

[式中、R¹およびR²は同じかまたは異なり、かつフェニル基および/または3～8個のC原子を有する直鎖および/または分枝鎖状のアルキル基および/またはシクロヘキシル基を表す] で表されるN, N'-ジ置換されたp-フェニレンジアミンをエダクト混合物におよび/または反応混合物におよび/または一般式ⅠⅡの粗製のオルガノシランにおよび/またはフラッシュ留出物におよび/または蒸留による後処理のほかの箇所に添加することができる。更に一般式ⅠⅡの粗製のオルガノシランにおよび/またはフラッシュ留出物におよび/または蒸留による後処理のほかの箇所におよび/または純粋留出物に、一般式Ⅴ：

30

【 0 0 9 6 】

【 化 3 5 】



40

【 0 0 9 7 】

[式中、R⁶は1～4個のC原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を表す] の揮発性の、立体障害フェノールを添加することができる。

【 0 0 9 8 】

すべての蒸留は好ましくは減圧下で実施し、有利には作動圧は0.01～50ミリバール

50

である。

【0099】

適当なN, N' - ジ置換されたジイミンは、たとえば

N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミン、
 N, N' - ジ - (1 - メチルヘプチル) - p - キノンジイミン、
 N, N' - ジ - (1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - キノンジイミン、
 N, N' - ジ - (1, 4 - ジメチルペンチル) - p - キノンジイミン、
 N, N' - ジ - s - プチル - p - キノンジイミン、
 N - フェニル - N' - シクロヘキシル - p - キノンジイミン、
 N - フェニル - N' - イソプロピル - キノンジイミンである。

10

【0100】

適当なN, N' - ジ置換されたジアミンは、たとえば

N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、
 N, N' - ジナフチル - p - フェニレンジアミン、
 N, N' - ジ - (1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジアミン、
 N, N' - ジ - (1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、
 N, N' - ジ - (1, 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、
 N, N' - ジ - s - プチル - p - フェニレンジアミン、
 N - フェニル - N' - シクロヘキシル - p - フェニレンジアミンまたは
 N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミンである。

20

【0101】

適当な立体障害フェノールは、たとえば

2, 6 - ジ - t - プチル - 4 - メチルフェノール、
 2, 6 - ジ - t - プチル - 4 - エチルフェノール、
 2, 6 - ジ - t - プチル - 4 - メトキシフェノールである。

【0102】

N, N' - ジ置換されたp - キノンジイミンを製造する本発明による方法は、特にPTC法で一般式IIのメタクリルオキシ基またはアクリルオキシ基を含有するオルガノシランを製造する場合に、簡単なやり方で“ポップコーン”重合を阻止し、アクリルシランを高い純度で無色の外観で得ることを可能にする。特にポリマーを製造するために使用される一般式IIのオルガノシランは、前記の高い品質要求に相当する。

30

【0103】

本発明による方法のほかの重要な利点は、本発明に定義したアクリルシランの収率およびこれによりPTC法の経済効率を更になお向上できることである。

【0104】

【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0105】

例

例1

40

N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミンの製造

溶融範囲134 ~ 140 °Cを有する工業的に製造したN, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン(Akzo社の市販の製品 Permax DPDP(R)) 57 gを窒素下で0.1ミリバールで蒸留した。196 ~ 200 °Cで留出するフラクションを収集した。収量44.5 g、ほぼ理論値の78.1%、融点135 ~ 138 °C。留出物33 gをアセトン/メタノールから再結晶した。収率、理論値の82.0%、融点149 ~ 150 °C。

【0106】

8%カリウムメチラート/メタノール溶液5 l中のN, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン22 gの溶液中に、攪拌しながらほぼ30 °Cの温度で、O₂およびN₂(1 :

50

11) からなる強いガス流を導入した。3 時間後 N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミン収率は 78% であった。この収率は吸収最大 442 nm での吸光から光度測定法により測定した。沈殿した固形物を濾過した。融点はアセトン/メタノールから再結晶後に決定した。181 ~ 183 。

【0107】

例 2

25.4% カリウムメチラート溶液 926.1 g に攪拌および冷却しながらメタクリル酸 289.0 g を加えた。例 1 により製造した N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミン 4.2 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 15.2 g および 3 - クロロプロピルトリメトキシシラン 680.3 g を加え、短いカラムを介して、場合により真空中に設定して、115 で発熱反応が開始するまでメタノールを留去した。鎮静した後で 120 で更に 2 時間加熱した。冷却した混合物から沈殿した塩化カリウムを濾過し、これをメタノールで洗浄した。メタノールを分離した濾液を 0.4 ミリバールでクライゼン橋を介してフラッシュした。沸点 88 ~ 90 。留出物量 766.8 g、ほぼ理論値の 92.1%。黄色 - オレンジ色に着色した留出物は光度測定法により N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミン 80 mg / kg を含有した。

【0108】

ラッシュリングを装備した充填体カラムを介した分別蒸留により、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 722.3 g、ほぼ理論値の 86.7% が得られた。沸点 81 ~ 82 / 0.2 ミリバール。GC 純度 99.7%。

【0109】

純粋蒸留の開始前に、蒸留受け器に 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール (Shell 社の市販の製品 Ionol CP) 144 mg を装入した。フラッシュ蒸留および純粋蒸留の間にカラム底部に O₂ : N₂ の比 1 : 11.5 を有するわずかの量の O₂ / N₂ 混合物を導入した。

【0110】

蒸留後利用した装置、留出物および底部に “ポップコーン” ポリマーが確認されなかった。

【0111】

例 3

攪拌反応器中で、メタノールの 25.7% カリウムメチラート溶液 13.613 kg に冷却しながら水不含のメタクリル酸 2.868 kg を加え、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン 62.5 g を添加後、ほぼ 20 ~ 30 で酸素/窒素 1 : 12 の量の混合物からなる強いガス流を、光度測定可能な N, N' - ジフェニル - p - キノンジイミンに関して 55% のジアミン転化率が示されるまで貫流させた。更にメタクリル酸 1.432 kg を添加後、再びカリウムメチラート溶液を、水で 1 : 1 の比に希釈後、取り出された均一化されたメタノール/塩混合物が pH 値 9.5 を有するまで加えた。

【0112】

テトラブチルアンモニウムブロミド 225.8 g および 3 - クロロプロピルトリメトキシシラン 10.0 kg を添加後、短いカラムを介して 118 で発熱反応が開始するまでメタノールを留去し、反応混合物を冷却することにより 120 未満の温度に保った。発熱反応が鎮静した後で 120 でなお 2 時間加熱した。冷却した反応混合物から形成された塩化カリウムを遠心分離し、メタノールで洗浄した。メタノール不含の濾液中に、光度測定法によりジイミン含量 2.8 g / kg を測定した。

【0113】

毎時 1750 ml の酸素/窒素流 (量比 1 : 12) 下で、蒸発温度 94 および作動圧 0.4 ミリバールで簡単な蒸発機 (Leybold - Heraeus 社の形式 KD10) を介して蒸留した後で、蒸留収量 11.557 kg、ほぼ 93.2% が達成された。光度測定法により測定したジイミン含量は留出物 1 kg 当り 92 mg であった。

【0114】

2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 3.467 g を添加後、長さ 40 cm のカラム（充填体 V₄A 金網）を介して毎時 150 l の O₂ / N₂ 流（量比 1 : 11.9）下で分別蒸留した。3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、収量 11.146 kg、理論値の 90.0%、沸点 76 ~ 77 / 0.25 ミリバール、GC 純度 99.6%。

【0115】

蒸留残留物にも簡単な蒸発機にも蒸留カラムにも“ポップコーン”ポリマーが確認されなかった。

【0116】

例 4

攪拌反応器中で 25.7% のメタノールのカリウムメチラート溶液 9.807 kg に冷却しながらアクリル酸 1.711 kg を加え、粉末状の N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン 45 g を添加後ほぼ 30 ~ 40 で 2 時間、酸素 / 窒素混合物（1 : 11.5）からなる強いガス流が反応混合物を貫流した。この時間後、光度測定法により測定したジアミン転化率は 63% であった。更にアクリル酸 0.882 kg を添加し、試料を取り出した後でこの試料は水で 1 : 1 の比に希釈後 pH 値 8.5 を示した。

【0117】

テトラブチルアンモニウムブロミド 163 g および 3 - クロロプロピルトリメトキシシラン 7.190 kg を添加後、115 で発熱反応が開始するまで短いカラムを介してメタノールを留去した。鎮静した後で 120 で 1.5 時間更に加熱した。冷却後、形成された塩化カリウムを遠心分離し、メタノールで洗浄した。メタノールを分離した濾液中で、光度測定法により濾液 1 kg 当りジイミン含量 3.2 g が測定された。

【0118】

簡単な蒸発機（Leybold - Heraeus 社の形式 KD10）を介して蒸留した後で、蒸発機温度 95 および作動圧 0.4 ミリバールで、毎時 1050 ml の酸素 / 窒素混合物（量比 1 : 15）を導入して理論値の 94.3% の蒸留収率が達成された。光度測定法により測定したジイミン含量は留出物 1 kg 当り 80 mg であった。

【0119】

2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 1.9 g を添加後、高さ 40 cm の充填体カラムを介して前記の酸素 / 窒素比および導入されるガス量毎時 100 ml で分別蒸留した。3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、純収量、7.991 kg、ほぼ 89.5%。沸点 63 ~ 64 / 0.1 ~ 0.15 ミリバール。GC 純度 99.3%。

【0120】

蒸留残留物にも簡単な蒸発機にも蒸留カラムにも“ポップコーン”ポリマーが含まれていなかった。

【0121】

例 5

攪拌器、滴下漏斗、温度計および冷却器を有する多口フラスコ中でアリルメタクリレート 255 g および 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 3 g を装入し、弱い酸素 / 窒素混合物（量比 1 : 11.9）を貫流させて 105 に加熱した。滴下漏斗からトリメトキシシラン 240 g を滴加した。シランの 1 / 4 の添加後、1 / 2 の添加後および 3 / 4 の添加後およびシラン添加終了後に、H₂PtCl₆ の 10% アセトン溶液それぞれ 250 mg を加えた。反応中に温度を 100 ~ 105 に保った。2 時間の反応時間後に得られた粗製生成物を真空下でフラッシュした。

【0122】

N - フェニル - N' - イソプロピル - p - キノンジイミン 4.5 g を添加後、残留物を減圧下で短い充填体カラムを介して蒸留し、その際主要フラクションとして 110 ~ 112（3 ミリバール）で 3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 417.6 g を留出し、これは使用されるアリルメタクリレートに対して 85.6% の収率に相当した。

【0123】

カラム中に“ポップコーン”ポリマーが存在せず、蒸留残留物は希溶液状であり、留出物は10以下のハーゼン数を有した。

【0124】

比較例 A

例2と異なり、ここではN,N'-ジフェニル-p-キノンジイミンの代りにN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン4.2gを十分に酸素を排除して使用した。フラッシュ留出物はほとんど無色であり、留出物1kg当りジイミン5mg以下を含有した。酸素を含有する保護ガスを使用しないカラムを介した純粋蒸留においてはカラムおよび底部にかなりの量の“ポップコーン”ポリマー形成を生じた。収率は42%であった。

【0125】

10

比較例 B

例2と異なり、N,N'-ジフェニル-p-キノンジイミンの代りにN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン4.2gおよび2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール0.23gをカリウムメタクリレートの形成後すぐに添加した。反応を十分に酸素を排除して実施した。

【0126】

フラッシュ留出物は実際に無色であり、留出物1kg当りジイミン5mg以下を有した。GC分析によりフラッシュ留出物中に2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールは確認されなかった。

【0127】

20

酸素を含有する保護ガスを使用しないカラムを介した純粋蒸留においてはカラムおよび底部にかなりの量の“ポップコーン”ポリマー形成を生じた。収率は39%であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 249/02 (2006.01) C 0 7 C 249/02
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 K

(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

(74)代理人 230100044
 弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ギュンター ベルンハルト
 ドイツ連邦共和国 ザンクト アウグスティン ラインシュトラッセ 3 3

(72)発明者 クラウス・ディーター シュテフェン
 ドイツ連邦共和国 ヘンネーフ レッケルシュトラッセ 3 6

(72)発明者 マルグレート ハース
 ドイツ連邦共和国 ケーニヒスヴィンター アウフ デム エアリング 2 8

(72)発明者 ハイッツ クラーグル
 ドイツ連邦共和国 トロイスドルフ アイヒェンドルフシュトラッセ 2 5

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平 0 4 - 2 3 5 1 5 1 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 1 3 1 0 2 8 (J P , A)
 米国特許第 0 2 1 1 8 8 2 6 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 251/22
 C07C 39/06
 C07C 43/23
 C07C 211/50
 C07C 211/54
 C07C 249/02
 C07F 7/18