

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5627572号
(P5627572)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

F 1

C07F 7/18

M

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-512043 (P2011-512043)
 (86) (22) 出願日 平成21年4月9日 (2009.4.9)
 (65) 公表番号 特表2011-522811 (P2011-522811A)
 (43) 公表日 平成23年8月4日 (2011.8.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2009/054282
 (87) 國際公開番号 WO2009/146969
 (87) 國際公開日 平成21年12月10日 (2009.12.10)
 審査請求日 平成24年2月7日 (2012.2.7)
 (31) 優先権主張番号 102008002181.4
 (32) 優先日 平成20年6月3日 (2008.6.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 501073862
 エボニック テグサ ゲーエムベーハー
 E v o n i c k D e g u s s a G m b H
 ドイツ連邦共和国 エッセン レーリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 R e l l i n g h a u s e r S t r a s
 s e 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (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 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハロゲン化アンモニウムおよび／または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシランの水系後処理法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン化アンモニウムおよび／または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシランの後処理法であって、まず

- 一般式 (I V)

X - Z - S i (R ') _n (O R ') _{3-n} (I V) ,

[式中、 X は、 C l 、 B r または I であり、 Z は、 - C H ₂ - 、 - (C H ₂) ₂ - 、 - (C H ₂) ₃ - 、 - (C H ₂) ₄ - または - (C H ₂) (C H) C H ₃ (C H ₂) - の群からの二価アルキル基であり、 R ' 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R ' は、水素 (H) または直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル基またはアリール基であり、 R '' 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R '' は、直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル基またはアリール基であり、かつ n は、 0 、 1 、 2 または 3 である] のハロゲン官能性オルガノシランと、過剰のアンモニアまたは一般式 (V) R N H [(C H ₂) ₂ N H] _z R (V) ,

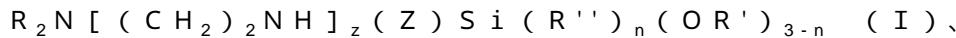
[式中、 R 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R は、水素 (H) または直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基であり、かつ z は、 0 、 1 または 2 である] の有機アミンとを反応させ、

- 結果得られた反応生成物の混合物から、過剰のアンモニアもしくは反応しなかった有機アミンならびに発生した固体の塩を分離し、その際、トルエンを混ぜてよく、かつ引き続き

10

20

- 結果得られたハロゲン化アンモニウムおよび／またはアミンハロゲン化水素酸塩を含有する生成物混合物を水系後処理し、その際、
- 生成物混合物にトルエンを搅拌下で混ぜ、
- pH 値 1.2 ~ 1.4 を有する苛性アルカリ水溶液として苛性ソーダ液または苛性カリ液を加え、
- 苛性アルカリ水溶液の添加後に 2.0 ~ 4.0 の範囲の温度で、良好な完全混合下で 2.5 秒 ~ 1 分反応させ、かつ引き続き 2 つの相を形成させ
- 水相を有機相から分離し、
- 該有機相から溶媒を除去し、かつ
- 残留した有機相から、式 (I)



[式中、R 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R は、水素 (H) または直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基であり、R' 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R' は、水素 (H) または直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル基またはアリール基であり、R 基'' は、同じであるかまたは異なっており、かつ R'' は、直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル基またはアリール基であり、Z は、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄- または -(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)- の群からの二価アルキル基であり、n は、0、1、2 または 3 であり、かつ z は、0、1 または 2 である] の少なくとも 1 つのアミノ官能性オルガノシランを回収することを特徴とする、前記後処理法。

【請求項 2】

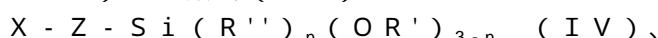
存在する有機溶媒を有機相から周囲圧力または減圧下で留去することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

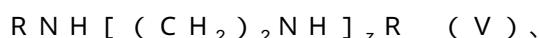
相分離後に残留する有機相を濾過することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

- A) 一般式 (IV)



[式中、X は、C 1、Br または I であり、Z は、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄- または -(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)- の群からの二価アルキル基であり、R' 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R' は、水素 (H) または直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル基またはアリール基であり、R'' 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R'' は、直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル基またはアリール基であり、かつ n は、0、1、2 または 3 である] のハロゲン官能性オルガノシランを、過剰のアンモニアまたは一般式 (V)



[式中、R 基は、同じであるかまたは異なっており、かつ R は、水素 (H) または直鎖状または分枝鎖状の C 原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基であり、かつ z は、0、1 または 2 である] の有機アミンと、加圧および温度上昇下で、液相中で反応させ、

- B) 引き続き、過剰のアンモニアまたは有機アミンを分離し、かつ、その際にハロゲン化アンモニウムまたは有機アミンハロゲン化水素酸塩が完全に液相に溶解したままであり、

- C) 結果得られた液相を晶析装置に移し、その際、トルエンを加え、かつ該晶析装置を、先立つ反応段階より低い圧力段階でまたは周囲圧力にて稼働させ、ハロゲン化アンモニウムもしくは有機アミンハロゲン化水素酸塩と粗生成物を分離し、

- D) 結果得られた粗生成物もしくは生成物混合物に、トルエンを加え、苛性アルカリ水溶液を加え、反応させ、引き続き水相を有機相から分離し、該有機相から溶媒を除去し、かつ

- E) 残液中に残留する有機相を濾過し、かつ／または蒸留により式 (I) に従つ

10

20

30

40

50

た少なくとも 1 つのアミノ官能性オルガノシランを回収することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン官能性オルガノシランと、過剰のアンモニアまたは有機アミンとの反応によるアミノ官能性オルガノシランの製造に際して得られる、ハロゲン化アンモニウムおよび / または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシランの水系後処理のための新規の方法に関する。

【0002】

アミノシランは、多岐にわたる適用スペクトルを有する。アミノシランは、例えばガラス繊維サイズ剤のために用いられるか、または鋳造工業において加工助剤として使用され、同様にそれは貯蔵安定性樹脂用の接着促進剤として利用される。

【0003】

アミノ官能性オルガノシランを、殊にクロロ官能性オルガノシランとアンモニアまたは有機アミンとから製造することは久しく公知であり、その際、形成された塩化アンモニウムまたは形成された有機アミン塩酸塩が分離されなければならない (DE-PS 1023 462、DE-PS 2749316、DE-PS 2753124、EP 0702017 A 2、EP 0741137 A 2、EP 0849271 A 2、EP 1295889 A 2)。

【0004】

EP 1262484 A 2、EP 1209162 A 2 および DE 10140563 A 1 では、該製造法を種々の加圧段階を介して行うという方法が採られており、それによって、なかでも塩の凝結の問題性から生じる結果を和らげることができていた。

【0005】

相応するハロゲンオルガノ官能性シランとアンモニアまたはアミンとの反応によるアミノ官能性オルガノシランの製造法に共通していることは、その際に発生する塩様化合物、殊にハロゲン化アンモニウムおよび / または有機アミン塩酸塩が、非常に煩雑にしか所望の生成物から可能な限り完全に切り離すことができず、かつ該生成物がそれにも関わらず不所望なハロゲン化物含量を有していることである。そのうえ該製造法に続けて、またアミノ官能性オルガノシラン中でのハロゲン化物の残留含量を、付加的な煩雑な後処理によって、例えばアルカリアルコラートのアルコール溶液による生成物の滴定によって、再度減少させることに努められている (EP 0702017)。

【0006】

それゆえ本発明の基礎をなしている課題は、ハロゲン化アンモニウムおよび / または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシランを後処理するさらなる可能性を提供することであった。

【0007】

提起された課題は、本発明により、特許請求の範囲の記載に相応して解決される。

【0008】

意想外にも、ハロゲン化アンモニウムおよび / または有機アミンハロゲン化水素酸塩、殊に塩酸塩を、アミノシランから、強アルカリ水溶液の添加下で、その際にアミノアルコキシシランを加水分解することなく除去できることを見出した。

【0009】

そのうえ、この比較的簡単な方法によって、生成物中で 100 質量 % ppm 未満のハロゲン化物含量を達成することができる。

【0010】

本方法は、一般的に全てのアミノ官能性オルガノシランに好ましくは適用可能である。殊にそれによって、比較的簡単かつ同時に経済的なアミノシラン合成からの粗生成物の水系後処理を好ましくは可能にすることことができた。

【0011】

10

20

30

40

50

そうして意想外にも、ハロゲン化アンモニウムおよび／または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシラン（その際、この製造は、ハロゲン官能性オルガノアルコキシシランと、過剰のアンモニアまたは有機アミンとの、好ましくは加圧下ならびに液相中での反応、および引き続く分離ならびに粗生成物および発生する塩の後処理に基づく）を、該ハロゲン化アンモニウムおよび／または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシラン（これ以降では、粗生成物または生成物混合物と記載される）に

- 任意に少なくとも 1 つの非極性有機溶媒を混ぜ、
- 苛性アルカリ水溶液を加え、
- 有利には規定の時間範囲の下で反応させ、
- 引き続き水相を有機相から分離し、
- 該有機相から、場合により存在する溶媒を除去し、かつ
- 残留した有機相を回収する

ことによって、簡単かつ経済的に後処理できることが見出された。

【0012】

そのうえ、本発明による方法に従って得られたこのようなアミノ官能性オルガノシランは、好ましくは、100質量 ppm未満～6質量 ppmの検出限界に至るまでの含量の加水分解可能な塩化物を有する。加水分解可能な塩化物の例は、なかでも有機アミン塩酸塩、塩化アンモニウム、クロロシラン等である。加水分解可能な塩化物は、例えば硝酸銀を用いて電位差測定した。

【0013】

本発明により、殊に一般式（I）のアミノ官能性オルガノシラン、しかし、一般式（II）および／または（III）のものも、またはそれらのそのつどの粗生成物もしくは式（I）、（II）および／または（III）のオルガノシランの相応する生成物混合物（それらは、なかでも製造に際して発生する可能性がある）を後処理することができる：

橋かけされていないアミノ官能性オルガノシラン、すなわち、モノシリル化アミンは、一般式（I）

$R_2N[(CH_2)_2]_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (I)、
[式中、R基は、同じであるかまたは異なっており、かつRは、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1～4個を有するアルキル基、有利にはHまたはn-ブチルであり、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1～8個を有するアルキル基またはアリール基、有利にはメチルまたはエチルであり、R''基は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1～8個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、好ましくはメチル、またはアリール基であり、Zは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、nは、0、1、2または3であり、好ましくは0であり、かつzは、0、1または2である]によって、

ビス-アミノ官能性オルガノシラン、すなわち、ビス-シリル化アミンは、一般式（II）：

$(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (II)、
[式中、R基は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1～4個を有するアルキル基、有利にはHまたはn-ブチルであり、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1～8個を有するアルキル基またはアリール基、有利にはメチルまたはエチルであり、R''基は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1～8個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、好ましくはメチル、またはアリール基であり、Z基は、同じであるかまたは異なっており、かつzは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、nは、0、1、2または3であり、好ましくは0であり、かつyは、0、1または2である]によって、

ビス-アミノ官能性オルガノシラン、すなわち、ビス-シリル化アミンは、一般式（III）：

$(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (III)、
[式中、R基は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1～4個を有するアルキル基、有利にはHまたはn-ブチルであり、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1～8個を有するアルキル基またはアリール基、有利にはメチルまたはエチルであり、R''基は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1～8個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、好ましくはメチル、またはアリール基であり、Z基は、同じであるかまたは異なっており、かつzは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、nは、0、1、2または3であり、好ましくは0であり、かつyは、0、1または2である]によって、

10

20

30

40

50

群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、nは、無関係に0、1、2または3であり、好ましくは0であり、かつyならびにzは、無関係に0、1または2である】

好ましくは

$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ビス-AMMO)
)、

(H_5C_2O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ (ビス-AMEO) によって、

および

トリス・アミノ官能性オルガノシラン、すなわち、トリス・シリル化アミンは、一般式 (I I I) :

[(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH₂)₂]_x]₃N (III)、
 [式中、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基またはアリール基、有利にはメチルまたはエチルであり、R''基は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1~4個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、好ましくはメチル、またはアリール基であり、Z基は、同じであるかまたは異なっており、かつZは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、nは、無関係に0、1、2または3であり、好ましくは0であり、かつxは、無関係に0、1または2である]

好ましくは

$$[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N} \quad (\text{トリス-AMMO})$$

[(H₅C₂O)₃Si (CH₂)₃]₃N (トリス - AMEO)

によって具体的に示されることができる。

【 0 0 1 4 】

それゆえ本発明の主題は、ハロゲン化アンモニウムおよび／または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシランの後処理法 [略して "水系後処理" とも記載される] であって、

その際、該ハロゲン化アンモニウムおよび／または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシランに

- 任意に少なくとも 1 つの非極性有機溶媒を混ぜ、
 - 苛性アルカリ水溶液を加え、
 - 反応させ、
 - 引き続き水相を有機相から分離し、
 - 該有機相から、場合により存在する溶媒を除去し、かつ
 - 残留した有機相を回収する。

【 0 0 1 5 】

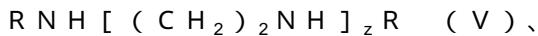
本発明による方法の有利な一実施態様の場合、好ましくは、まず

- ### - 一般式 (I V)

X - Z - S i (R ' ')_n (O R ')_{3-n} (I V) .

[式中、Xは、C1、BrまたはIであり、Zは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基またはアリール基、有利にはメチルまたはエチルであり、R''基は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、好ましくはメチル、またはアリール基であり、かつnは、0、1、2または3であり、好ましくは0である]のハロゲン官能性オルガノシラン

を、過剰のアンモニアまたは一般式(V)

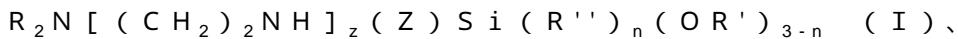


[式中、R基は、同じであるかまたは異なっており、かつRは、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~4個を有するアルキル基、有利にはHまたはn-ブチルであり、かつzは、0、1または2である]の有機アミンと反応させ、

- そうして得られた反応生成物の混合物から、過剰のアンモニアもしくは反応しなかつた有機アミンならびに場合により発生した固体の塩を分離し、その際、該方法のこの箇所で、任意に非極性溶媒、好ましくはトルエンを混ぜてよく、かつ引き続き

- そうして得られたハロゲン化アンモニウムおよび/またはアミンハロゲン化水素酸塩を含有する生成物混合物を水系後処理し、その際

- 該生成物混合物に、任意に少なくとも1つの非極性有機溶媒を混ぜ、
- 苛性アルカリ水溶液を加え、
- 反応させ、
- 水相を有機相から分離し、
- 場合により、該有機相から溶媒を除去し、かつ
- 残留した有機相から、式(I)

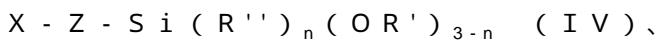


[式中、R基は、同じであるかまたは異なっており、かつRは、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~4個を有するアルキル基、有利にはHまたはn-ブチルであり、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'基は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基またはアリール基、有利にはメチルまたはエチルであり、R基''は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、好ましくはメチル、またはアリール基であり、Zは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基、有利にはプロピルであり、nは、0、1、2または3であり、好ましくは0であり、かつzは、0、1または2である]の少なくとも1つのアミノ官能性オルガノシランを回収することにより行う。そのうえ同様に、一般式(II)および/または(III)の化合物も回収することができる。

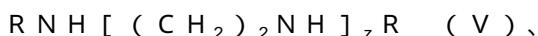
【0016】

殊に該粗生成物もしくは生成物混合物は、

- A) 一般式(V)



[式中、Xは、Cl、BrまたはIであり、Zは、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-または-(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-の群からの二価アルキル基であり、R'基は、同じであるかまたは異なっており、かつR'は、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基またはアリール基であり、R''基は、同じであるかまたは異なっており、かつR''は、直鎖状または分枝鎖状のC原子1~8個を有するアルキル基またはアリール基であり、かつnは、0、1、2または3である]のハロゲン官能性オルガノシランを、過剰のアンモニアまたは一般式(V)



[式中、R基は、同じであるかまたは異なっており、かつRは、水素(H)または直鎖状または分枝鎖状のC原子1~4個を有するアルキル基、有利にはHまたはn-ブチルであり、かつzは、0、1または2である]の有機アミンと、加圧下で、すなわち、常圧(周囲圧力)下でまたは高められた圧力、および温度上昇下で、好ましくは1~120barおよび10~140で、液相中で反応させ、

- B) 引き続き過剰のアンモニアまたは有機アミンを分離し、好ましくは蒸留するか、または固相もしくは無機相および有機相の相分離を実施し、かつ、その際にそのつどハロゲン化アンモニウムまたは有機アミンハロゲン化水素酸塩が完全に液相に溶解したままであり、

- C) そうして得られた液相を晶析装置に移し、その際、任意に少なくとも1つの

10

20

30

40

50

非極性溶媒、好ましくはトルエンを混ぜてよく、かつ該晶析装置を、先行する反応段階より低い圧力段階でまたは周囲圧力にて稼働させ、ハロゲン化アンモニウムもしくは有機アミンハロゲン化水素酸塩と粗生成物を分離する場合に得られる。

【0017】

引き続き、好ましくは、さらなる工程において、

- D) そうして得られた粗生成物もしくは生成物混合物に、任意に少なくとも1つの非極性有機溶媒、好ましくはトルエンを混ぜ、苛性アルカリ水溶液を加え、反応させ、引き続き水相を有機相から分離し、該有機相から、場合により存在する溶媒を、好ましくは蒸留によって除去し、かつ

- E) 残液中に残留する有機相を濾過し、かつ/または分別蒸留によって式(I)に従った少なくとも1つのアミノ官能性オルガノシランを回収することができ、そのかたわら簡単かつ経済的に、附加的に、一般にアミノシラン合成の副生成物として発生する式(I I)および/または(I I I)に従ったビス-およびトリス-アミノシランを回収することができる。

【0018】

式(I)の通り、有利には、いくつかの例のみを挙げると、それは1-アミノメチルトリメトキシシラン、1-アミノメチルトリエトキシシラン、1-アミノメチル-メチルジメトキシシラン、1-アミノメチル-メチルジエトキシシラン、2-アミノエチルトリメトキシ-シラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AMMO)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(AMEO)、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-プロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピル-ジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメチルシラン、3-アミノ-2-メチルプロピル-トリメトキシシラン、3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(DAMO)、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシ-シラン、N,N-ビス[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-N'-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-N'-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシランの群からの化合物である。

【0019】

一般式(I V)のハロゲン官能性オルガノアルコキシシランとして、好ましくは、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシランまたは3-クロロプロピル-メチルジエトキシシランを、しかし、それらに限定されない形で用いてよい。しかし、他のクロロアルキルアルコキシシラン、例えば3-クロロプロピルジエチルメトキシシランまたは3-クロロプロピルメチルプロピルエトキシシランも使用してよい。

【0020】

さらに、一般式(I)のオルガノアミノアルキル官能性アルコキシシランの製造に際して、すでに言及したアンモニアの代わりに、一般式(V)の有機アミン、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミンまたはプロピルアミンを、しかし、それらに限定されない形で使用してよい。

【0021】

アミノ官能性オルガノシランの前述の製造法においては、一般に残留物、すなわち、ハロゲン化水素酸塩もしくはハロゲン塩、殊に塩酸塩もしくは塩化物が形成する。該現象は、例示的に下記の方程式によって説明することができる：

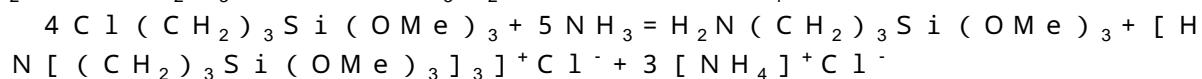
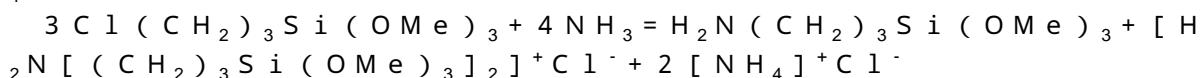
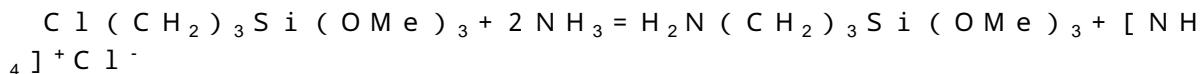
10

20

30

40

50



該アミノシラン製造法の塩分離からの残留物は、固体または液体で存在していてよく、かつ有利には晶析ユニット中で発生する。

【0022】

本発明により後処理されるべきハロゲン化アンモニウムおよび／またはアミンハロゲン化水素酸塩を含有するアミノ官能性オルガノシラン、殊に相応する粗生成物もしくは生成物混合物は、良好な完全混合下で、好ましくはまず、すなわち、好ましくはヘキサン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサン、殊にトルエンの群から選択された本質的に非極性の有機溶媒、および／またはさらなる非極性溶媒と任意に混合してよい。 10

【0023】

引き続き該混合物は、苛性アルカリ水溶液、好ましくは、少なくとも12、特に有利には13～14のpH値を有する強アルカリ液で処理される。該pH値は、当業者に自体公知の方法において、例えばペーハー紙により測定されることができる。アルカリ液として、有利にはNaOH液またはKOH液が使用される。該苛性アルカリ水溶液の濃度は、後処理後に水相がpH値12に達するように選択されることができる。12を上回るpH値が有利とされる。該水相の体積は、該後処理中に形成されたNaClの量によって測定されることができ、かつ一般に粗物質の遊離塩化物含量に依存する。 20

【0024】

適切には、そうして得られた混合物は、攪拌下で30分まで、好ましくは10秒～10分、特に有利には15秒～5分、極めて有利には20秒～3分、殊に25秒～1分、反応させられる。

【0025】

有利には、該後処理は、5～100、特に有利には10～60の範囲で、および極めて有利には20～40の間で実施される。その際、有利には、底部排出部および点検窓を含む円錐状になった底部を有する加熱／冷却可能な攪拌槽中で作業される。槽および攪拌機は、好ましくは不鏽材料、例えばステンレス鋼またはエナメル鋼からなる。 30

【0026】

一般に、すでに短い静止時間後には、互いに鮮明に分かれて存在する2つの相が形成される。この2つの相の形成後に、水相は、該槽の底部バルブを介して有機相から排出され、かつ、そうして該有機相から分離されることができる。

【0027】

一般に水相は、反応に際して形成された塩を溶解した形で含有し、そうして該水相は、例えば苛性ソーダ液が使用される場合には、溶解したNaClを含有する適切には、分離された水相は、そのうえ依然として少なくとも12のpH値を有するべきである。

【0028】

それから有機相は、さらなる分離ユニットに、例えば蒸留に移されるか、または薄膜蒸発器にもしくは短経路型蒸発器に送り込まれることができる。そこで有機溶媒、好ましくはトルエンが、適切には減圧下での分離によって取り除かれる。

【0029】

しかし、本発明による方法に従って得られる有機相は、精密蒸留にも供されることができ、その結果、本発明により得られた有機相のそのつどの個々の成分が回収される。

【0030】

殊に本発明による方法は、いくつかの例のみを挙げると、1-アミノメチルトリメトキシシラン、1-アミノメチルトリエトキシシラン、1-アミノメチル-メチルジメトキシシラン、1-アミノメチル-メチルジエトキシシラン、2-アミノエチルトリメトキシ- 50

シラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AMMO)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(AMEO)、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメチルシラン、3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(DAMO)、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピル-メチルジメトキシラン、N-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-N'-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-[2-アミノエチル]-N'-[2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、および相応する本発明によるビス-およびトリス-アミノ官能性オルガノシランを含有する組成物、すなわち、一般式(I I)および(I I I)に従った相応するビス-およびトリス-シリル化アミンを含有する組成物の製造のために実施されることができる。
【0031】

上記の方法工程、殊にA～Dの有利な実施のために、付加的にE P 1 2 9 5 8 8 9 A 2、E P 1 2 0 9 1 6 2 A 2、D E 1 0 1 4 0 5 6 3 A 1 およびE P 0 8 4 9 2 7 1 A 2の内容が指摘される。これらは本出願の内容に全面的に加えられる。
【0032】

本発明による方法の上記の有利な実施態様の場合、一般的に、一般式(I I)のハロゲン官能性オルガノシランが、過剰のアンモニアまたは一般式(I I I)の有機アミンと、加圧下および温度上昇下で、液相中で反応させてよい。引き続き過剰のアンモニアまたは有機アミンを、加圧下で、例えば蒸留もしくはフラッシング(Abflashen)によって分離されることができ、その際、この際に生じたハロゲン化アンモニウムまたは有機ハロゲン化水素酸塩は、適切には完全に液相に溶解したままである。そうして得られた液相は、それから晶析装置に移してよく、その際、該晶析装置中に、有機液体または有機ケイ素液体または前述の液体からの混合物、好ましくはトルエンまたはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンまたはそれらからの混合物が装入され、かつ該晶析装置は、先立つ反応段階より低い圧力段階で稼働される。一般に、その際、アンモニアまたは有機アミンの残留量は、場合により付加的に温度制御されたエネルギー供給によって留去される。しかし、該晶析装置を冷却してもよい。それから、この時点で晶析装置中に生じたハロゲン化アンモニウムまたは有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有する塩は、例えば濾過によって、粗生成物から分離され、かつ純粋なアミノ官能性オルガノシランが、好ましくは水系後処理により、該粗生成物から回収することができる。純生成物の回収のために、付加的に、場合により常圧下または減圧下で稼働させることができる分別蒸留を実施してよい。そのうえ、その際に発生する残留物も同様に後処理することができ、そうしてビス-およびトリス-アミノ官能性組成物の回収のために、前述の残留物に、本質的に非極性の有機溶媒および強苛性アルカリ水溶液を混ぜ、混合し、かつ反応させることによって、簡単かつ経済的に利用することができる。引き続き、塩を含有する水相を、有機相から分離してよく、かつ該有機相から、溶媒が、好ましくは減圧下で取り除かれる。ビス-およびトリス-アミノ官能性オルガノシランを含有する組成物を回収するために、そのうえまた残液中に残留する有機相を濾過してよい(これに関しては、ドイツ国の並行出願102008002183.0 "アミノ官能性オルガノシランの製造からの塩含有残留物の後処理法"を参照のこと)。

【0033】
このような簡単かつ経済的な方法で後処理されたアミノシランは、好ましくは接着促進

10

20

30

40

50

剤として、塗装系における成分として、染料および塗料における成分として、掘削助剤として、石油の回収および輸送に際しての試剤としてまたは添加剤として(例えばWO 0 5 / 1 2 4 1 0 0、WO 0 5 / 1 2 4 0 9 9、U S 4 , 4 9 8 5 3 8、U S 4 , 5 8 0 , 6 3 3 ならびにU S 2 0 0 4 / 0 1 7 7 9 5 7 A 1 から明らかである)、殊に砂が豊富な地層の固化または網状化のための試剤としてまたは試剤中で、エポキシド - ならびにフェノール樹脂中の成分として、プラスチック中の成分として、有機変性ガラス中の成分として、ガラス - および鉱物繊維表面の変性のために、プラスチックのガラス繊維強化のために、サイズ剤における成分としておよび充填剤および顔料の処理のために、ならびに接着材料およびシール材料における添加物として使用することができる。

【0034】

10

それゆえ、同様に本発明の主題は、上記の適用のための本発明により製造されたアミノシランの使用である。

【0035】

本発明は、以下の例により詳説されるが、ただし本主題を制限するものではない。

【0036】

実施例加水分解可能な塩化物を測定するための硝酸銀を用いた直接電位差滴定

適用範囲 :

6 ~ 1 0 0 0 m g / k g

化学物質 :

水 : 蒸留水または脱イオン水

酢酸 : 分析用、99.8% (酢酸)、品質保持性 5年

エタノール : 变性、品質保持性 10年

硝酸銀 : 例えば、即使用可能なMerckの校正溶液0.1モル/1、品質保持性: 2年、開封後2ヶ月

硝酸銀 : 校正溶液0.01モル/1もしくは0.005モル/1を、6.4からの溶液の希釈によって製造する、品質保持性 2ヶ月

塩化ナトリウム : 校正溶液0.01モル/1、品質保持性: 6ヶ月 アンプル、例えばc(NaCl) = 0.1モル/1のMerckのTitrisol 7からの校正溶液の製造

装置およびソフトウェア :

トールビーカー 150m l

メスシリンダー 10m l、25m l および100m l

自動滴定装置、例えば銀棒 - およびAg / AgCl - 参照電極を有するMetrohm 682

電磁攪拌機およびテフロン被覆攪拌棒

作業規定 :

相応するサンプル量を150m lのビーカーに入れ、そしてエタノール20m lおよび酢酸80m lと混ぜる。引き続き、硝酸銀溶液を用いて電位差滴定を行う。同じ試薬量を用いて空試験値を求める。

【0037】

40

評価 :

通例、滴定処理装置(Titroprocessor)を、滴定後に直接、塩化物の質量割合(mg / g)が打ち出されるようにプログラミングする。

【0038】

そのためと手動評価のために、下記式 :

【数1】

$$\frac{(V_T - V_{BI}) \times C_{AgNO_3} \times 35,5 \times 1\,000}{E} = mg Cl^- / kg$$

【0039】

V_T = A g NO_3 溶液の消費量 (ml)

V_{BI} = A g NO_3 溶液の求めた空試験消費量 (ml)

C_{AgNO_3} = A g NO_3 溶液の濃度 (mol/l)

35.5 = 塩化物のモル質量 (g/mol)

1000 = 換算係数 (g/kg)

E = 正味質量 (g)

10

【0040】

実施例1

3-(n-ブチルアミノ)プロピルトリメトキシランの製造

n-ブチルアミン 328.95 g を、1 l のビュッヒ社製ガラスオートクレーブ中に装入した。130 の温度および 3.2 bar の圧力で、CPTMO 298.5 g をポンプにより計量供給した (5 ml / 分)。該計量供給の終了後、反応を 155 で 2 h 維持し、引き続き 140 に冷却した。反応器の放圧後、該 n-ブチルアミンを 145 で蒸留により除去した。結晶スラリーをトルエン 1295 g と混ぜ、かつ温かい状態で分液漏斗に移した。次いで、冷たい水溶液 (NaOH 113.2 g および H2O 329 g) を加え、かつ集中的に 30 秒間混合した。引き続く相分離は 30 秒間続いた。

最終質量 水相 : 497 g

最終質量 有機相 : 1609 g

該有機相から、89~95 mbar および 57~65 で回転蒸発器によりトルエンを取り除いた。引き続き、生成物を 3 mbar および 126 で蒸留した。

1. 留分 (トルエン) : 1217 g

2. 留分 (生成物) : 271.9 g、透明な無色の液体

収率 : 72 %

20

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 フィリップ アルベルト
ドイツ連邦共和国 レルラッハ シュピタールシュトラーセ 72 アー

(72)発明者 エックハルト ユスト
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン デューラーシュトラーセ 57

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開昭50-005332(JP, A)
特表2007-533654(JP, A)
国際公開第2006/063667(WO, A1)
特表2011-521989(JP, A)
特表2011-521988(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/18