

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4009340号
(P4009340)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 7/18 (2006.01)

C O 7 F 7/18 J

B O 1 J 31/04 (2006.01)

B O 1 J 31/04 Z

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-335017
 (22) 出願日 平成8年11月28日(1996.11.28)
 (65) 公開番号 特開平10-158275
 (43) 公開日 平成10年6月16日(1998.6.16)
 審査請求日 平成14年12月20日(2002.12.20)

(73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
 (72) 発明者 磯山 一仁
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社 千葉工
 場内
 (72) 発明者 山本 洋吉
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社 千葉工
 場内

審査官 関 美祝

最終頁に続く

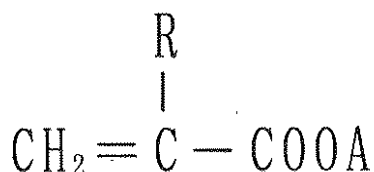
(54) 【発明の名称】 アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)脂肪族不飽和結合含有アルコールのアクリル酸エステルもしくは脂肪族不飽和結合含有アルコールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物とを(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、(D)一般式(1)：

【化1】



10

(式中、Aは(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル基であり、Rはメチル基もしくは水素原子である。)で示される化合物の存在下で付加反応させることを特徴とする、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項2】

(D)成分の量が(A)成分100重量部に対して0.0001~1重量部である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明はアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法に関し、詳しくはその製造工程において、反応副生物の発生が抑制され、反応生成物のゲル化が起こらず、純度の高いアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を効率よく製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物はメタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応し易くこれらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として使用されている。

10

かかるアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は、脂肪族不飽和結合含有アルコールのアクリル酸エステル、もしくは脂肪族不飽和結合含有アルコールのメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有ハロゲノシランとを付加反応させ、しかる後に、得られた混合物からアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を蒸留精製して単離することにより製造されている（例えば、特開平5 - 301881号公報参照）。しかし、これらの付加反応においては、反応副生物としてアクリル酸、メタクリル酸等の反応副生物がしばしば発生する。また、この種の反応副生物はもとより、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有化合物自体が、熱により重合し易い化合物であるので、これらの付加反応段階および蒸留精製段階でしばしば高重合度化してゲル化するという欠点があった。そのため、これらの方法においては、反応温度を熱重合が進行しない温度条件下に保ちながら付加反応を行うことが必要とされている。しかし、この種の温度コントロールは非常に難しく、しばしば反応生成物は高重合度化してゲル状物になる等の問題点があった。

20

また、特開平5 - 186478号公報においては、N,N - ジアルキルアミノメチレンフェノールを重合禁止剤として使用する方法が提案されている。このものはアクリル官能性シランとハロゲノシランの重合を抑制するのにはかなり効果があるが、これらのシラン類を前述の付加反応によって製造する際、付加反応触媒である白金系触媒の触媒毒となり、反応を完結させるために多量の白金系触媒の使用が必要になるという問題点があった。

30

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明者は上記問題点を解決するために鋭意研究した結果、上記のような付加反応を、特定の化合物の存在下に進行させれば、反応副生物の発生が抑制され、また付加反応時のゲル化が起こらないことを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を製造する際に、反応副生物の発生が抑制され、反応混合物のゲル化が起こらず、高収率で純度の高いアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を製造することのできる方法を提供することにある。

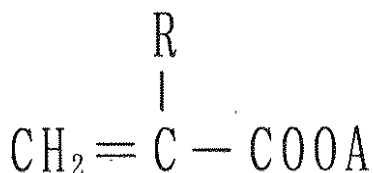
【 0 0 0 4 】

【 課題の解決手段 】

上記目的は、(A)脂肪族不飽和結合含有アルコールのアクリル酸エステルもしくは脂肪族不飽和結合含有アルコールのメタクリル酸エステルと(B)ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物とを(C)ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、(D)一般式(1)：

【 化 2 】

40



(式中、Aはジアルキルアミノアルキル基であり、Rはメチル基もしくは水素原子である。)で示される化合物の存在下で付加反応させることを特徴とする、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物の製造方法によって達成される。

【0005】

10

【発明の実施形態】

本発明の製造方法で使用される(A)成分の脂肪族不飽和結合含有アルコールのアクリル酸エステルとしては、アクリル酸アリル、アクリル酸ヘキセニル、アクリル酸アリロキシエチル、アクリル酸4-ビニルフェニルが例示され、また、脂肪族不飽和結合含有アルコールのメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ヘキセニル、メタクリル酸アリロキシエチル、メタクリル酸4-ビニルフェニル等が例示される。

【0006】

本発明の製造方法で使用される(B)成分のケイ素原子結合水素原子含有有機ケイ素化合物としては、付加反応の結果、得られる生成物の沸点が蒸留可能な温度領域にあれば、特に制限されない。このような化合物として、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ペンタメチルジシロキサン、1,1,2,2-テトラメチルジシロキサン等が例示される。尚、このような(B)成分の量は(A)成分1当量に対して0.8~1.2当量の範囲内にあることが好ましい。

20

【0007】

本発明の製造方法で使用される(C)成分のヒドロシリレーション反応触媒は、周期律表第VIII属遷移金属系触媒が好ましく、これらの中でも白金系触媒が最も好ましい。このような白金系触媒の例として、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体等が挙げられる。このような(C)成分の添加量は、(A)成分と(B)成分の合計量に対して0.1~200ppm(重量)となる量が好ましい。

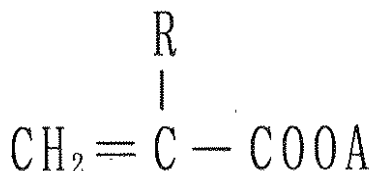
30

【0008】

本発明の製造方法で使用される(D)成分は本発明の特徴をなす成分であり、(A)成分と(B)成分の付加反応時に生成する副生物の発生を抑制し、反応生成物が高分子量化しゲル化することを防止する働きをする。

このような(D)成分は、一般式：

【化3】



40

で示されるジアルキルアミノアルキル基含有化合物である。ここで上記した式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等の1価炭化水素基もしくは水素原子である。Aはジアルキルアミノアルキル基であり、これにはジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノプロピル基等が例示される。かかる化合物の具体例としては、アクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸(N,N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)プロピル等が挙げられる。

50

【 0 0 0 9 】

本発明の製造方法は上記のような(A)成分、(B)成分とを(C)成分の存在下に付加反応させる際、(D)成分を存在せしめるのであるが、この(D)成分の添加量は(A)成分100重量部に対して、0.0001～1重量部の範囲内が好ましく、0.001～0.5重量部の範囲内が特に好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の製造方法は有機溶媒の不存在下で行うことができるが、有機溶媒の存在下で行うこともできる。有機溶媒の存在下で行う場合、使用できる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が例示される。

10

【 0 0 1 1 】

本発明の製造方法は、室温下で行うことができるが、良好な反応速度を得るためには30以上の温度条件下で行うことが好ましい。また、アクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物は高温では容易に重合して、ゲル化に至るので反応温度は、100以下であることが好ましく、より好ましくは30～90である。

【 0 0 1 2 】

本発明の製造方法に従って得られた反応混合物は、反応終了後そのまま蒸留精製することもできるが、蒸留精製に際しては、反応混合物に従来公知のラジカル重合禁止剤であるヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、キノン系化合物、酸素等を添加することもできる。

20

【 0 0 1 3 】

【 実施例 】

次に、本発明を実施例にて説明する。尚、実施例中、%は重量%を表す。

【 0 0 1 4 】

【 実施例 1 】

冷却管、攪拌機、温度計、滴下管を備えた300mlの4つ口フラスコに、メタクリル酸アリル60.0g(0.48モル)、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体0.04g(白金金属量がメタクリル酸アリルの重量に対して2.7ppmとなる量)およびメタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル0.0046g(2.4×10^{-5} モル)を仕込んだ。フラスコ内の温度を70にして、トリクロロシラン70.9g(0.52モル)を徐々に滴下した。滴下終了後、反応温度を70に保ちながら1時間攪拌して、反応混合物119.2gを得た。

30

この反応混合物を4つ口フラスコに再度仕込み、温度を70にして、メタノール48.0gを徐々に滴下した。滴下終了後、減圧して塩化水素を除去して、反応生成物107.3g(収率82%)を得た。この反応生成物を、赤外吸収スペクトル分析および核磁気共鳴スペクトル分析にて分析した結果、この反応生成物は、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランであることが確認された。

また、この反応生成物中に含まれる反応副生物をイオンクロマトグラフィーで分析した結果、この反応生成物中にはメタクリル酸が20ppm(重量)しか含まれていないことが分かった。

40

【 0 0 1 5 】

【 実施例 2 】

冷却管、攪拌機、温度計、滴下管を備えた300mlの4つ口フラスコに、メタクリル酸アリル60.0g(0.48モル)、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体0.04g(2.7ppm)およびメタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル0.0039g(2.4×10^{-5} モル)を仕込んだ。フラスコ内の温度を90にし、トリクロロシラン70.9g(0.52モル)を徐々に滴下した。滴下終了後、反応温度を90に保ちながら1時間攪拌し、反応混合物121.0gを得た。

この反応混合物を4つ口フラスコに再度仕込み、温度を90にして、メタノール48.

50

9 g を徐々に滴下した。滴下終了後、減圧して塩化水素を除去して、反応生成物 109.0 g (収率 83%) を得た。この反応生成物を、赤外吸収スペクトル分析および核磁気共鳴スペクトル分析にて分析した結果、この反応生成物は、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランであることが確認された。

また、この反応生成物中に含まれる反応副生物をイオンクロマトグラフィーで分析した結果、この反応生成物中にはメタクリル酸が 25 ppm (重量) しか含まれていないことが分かった。

【0016】

【比較例 1】

実施例 1 において、メタクリル酸 2 - (ジエチルアミノ) エチルを使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして付加反応を行い、反応生成物 105.8 g (収率 81%) を得た。この反応生成物を、赤外吸収スペクトル分析および核磁気共鳴スペクトル分析にて分析した結果、この反応生成物は、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランであることが確認された。

また、この反応生成物中に含まれる反応副生物をイオンクロマトグラフィーで分析した結果、この反応生成物中にはメタクリル酸が 1105 ppm (重量) も含まれていることが分かった。

【0017】

【比較例 2】

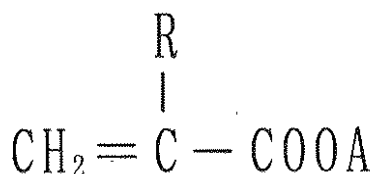
実施例 2 において、メタクリル酸 2 - (ジエチルアミノ) エチルを使用しなかった以外は、実施例 2 と同様にして付加反応を行なったところ、トリクロロシラン滴下開始後、30 分後に、反応生成物は流動性を失いゲル状物となった。

【0018】

【発明の効果】

(A) 脂肪族不飽和結合含有アルコールのアクリル酸エステルもしくは脂肪族不飽和結合含有アルコールのメタクリル酸エステルと (B) ケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物とを (C) ヒドロシリレーション反応触媒の存在下に付加反応するに際し、(D) 一般式 (1) :

【化 4】



(式中、A は (N, N - ジアルキルアミノ) アルキル基であり、R はメチル基もしくは水素原子である。) で示される化合物を存在させているので、付加反応時に、反応副生物の発生が抑制され、ゲル化が起こらず、高純度のアクリロキシ基もしくはメタクリロキシ基含有有機ケイ素化合物を高収率で効率よく製造することができるという特徴を有する。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-283983(JP,A)
特開平08-311079(JP,A)
特開平04-128293(JP,A)
特開平08-092261(JP,A)
特開平02-129191(JP,A)
特開平05-230143(JP,A)
特開平08-208581(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/08
C07F 7/12
C07F 7/18
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)