

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4178369号  
(P4178369)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int. Cl. F 1  
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 K

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-180859 (P2002-180859)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成14年6月21日(2002.6.21)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-26660 (P2004-26660A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成16年1月29日(2004.1.29)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成16年6月28日(2004.6.28)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(72) 発明者	殿村 洋一
			新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
			信越化学工業株式会社 合成技術研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリル(メタ) アクリレート化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

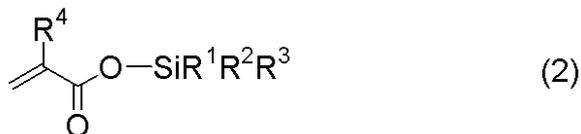
下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一又は異なる炭素数1～10の1価炭化水素基を示す。)

で示されるクロロシラン化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸とを反応させ、下記一般式(2)

【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は上と同じであり、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示す。)

で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物を製造する方法において、上記反応をアンモニアの存在下で行うことを特徴とする、上記一般式(2)で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法。

【請求項2】

溶媒を使用しない、請求項1記載のシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法。

【請求項3】

下記一般式(1)



で示されるクロロシラン化合物の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 置換基が、互いに同一又は異なる位に炭化水素基を有する炭素数3～10の1価の分岐状炭化水素基又は炭素数3～10の1価の環状炭化水素基である、請求項1又は2記載のシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法。

【請求項4】

アクリル酸又はメタクリル酸とクロロシラン化合物との混合液にアンモニアをフィードして行う、請求項1～3のいずれか1項記載のシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法。

10

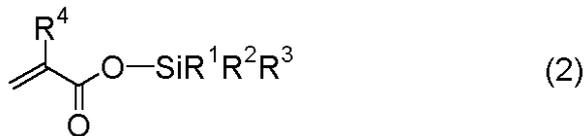
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、下記一般式(2)で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法に関する。この化合物は、船底塗料などの加水分解性自己研磨型ポリマーの原料等として有用である。

【化2】



20

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は互いに同一又は異なる炭素数1～10の1価炭化水素基であり、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示す。)

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

上記一般式(2)のシリル(メタ)アクリレート化合物は、一般的にクロロシラン化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させる方法で製造され、その製造例としては特許第3052430号公報、同第3052431号公報、特開平4-342595号公報等が例示される。特許第3052431号公報、特開平4-342595号公報では、塩酸捕捉剤を反応系中に加えずに脱塩酸をおこなっているが、反応を進行させるためには高温に加熱する必要があり、シリル(メタ)アクリレート化合物、又は原料のアクリル酸、メタクリル酸の重合の危険性が伴うため、工業的製造は困難である。また、特許第3052430号公報においては、反応の際に生成する塩酸をトラップするために用いる塩酸捕捉剤として3級アミン化合物を用いている。3級アミンを用いることにより、反応性が向上し、反応を定量的に進行させるために高温に加熱する必要はなくなるが、3級アミンは高価であり、また分子量が大きいため、反応で生成する3級アミン塩酸塩の量が多く、攪拌のために大量の溶媒を必要とするので工業的に製造するには有利ではない。また、この特許明細書には3級アミンの代わりに、1級アミンや2級アミンを用いると副反応が生じるため、3級アミンを用いなければならないとの記載もある。

30

【0003】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、より安価に効率的かつ安全に行うことのできる上記一般式(2)のシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法を提供することを目的とする。

40

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、安価で工業的に入手容易かつ3級アミンに比べて著しく分子量の小さなアンモニアを塩酸捕捉剤として用いると、生じる塩酸塩(塩化アンモニウム)の量が少なくなるため、溶媒を実質的に用いる必要がなくなり、また意外にも1級アミンや2級アミンを用いた時に起こる副反応も起こらず、効率的に収率よく安全にシリル(メタ)アクリレート化合物が製造できることを知見し、

50

本発明を完成するに至ったものである。

【0005】

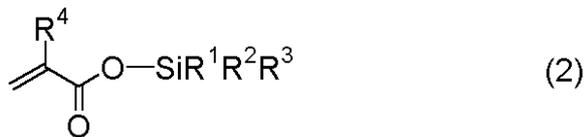
従って、本発明は、下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一又は異なる炭素数1～10の1価炭化水素基を示す。)

で示されるクロロシラン化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸とを反応させ、下記一般式(2)

【化3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は上と同じであり、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示す。)

で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物を製造する方法において、上記反応をアンモニアの存在下で行うことを特徴とする、上記一般式(2)で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法を提供するものである。

【0006】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のシリル(メタ)アクリレート化合物の製造方法において、原料として用いられるクロロシラン化合物は、下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一又は異なる炭素数1～10の1価炭化水素基を示す。)

で示されるものである。

【0007】

ここで、上記一般式(1)で示されるクロロシラン化合物としては、具体的にはトリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリプロピルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、トリ(sec-ブチル)クロロシラン、トリシクロペンチルクロロシラン、トリシクロヘキシルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、tert-ブチルジフェニルクロロシラン、tert-ブチルジイソプロピルクロロシラン、テキシルジメチルクロロシラン、テキシルジイソプロピルクロロシラン等が例示されるが、シリル(メタ)アクリレート化合物及びシリル(メタ)アクリレート化合物をポリマーに導いた時の加水分解性に対する適度な安定性の点から、上記一般式(1)で示されるクロロシラン化合物の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 置換基が、互いに同一又は異なる位に炭化水素基を有する炭素数3～10の1価の分岐状炭化水素基又は炭素数3～10の1価の環状炭化水素基であるものが好ましく、具体的にはトリイソプロピルクロロシラン、tert-ブチルジイソプロピルクロロシラン、テキシルジイソプロピルクロロシランが例示される。

【0008】

アクリル酸又はメタクリル酸と上記一般式(1)で示されるクロロシラン化合物との配合比は特に限定されないが、反応性、生産性の点から、アクリル酸又はメタクリル酸1モルに対し、クロロシラン化合物0.5～2.0モル、特に0.8～1.2モルの範囲が好ましい。

【0009】

本発明では、反応中に生じる塩酸をアンモニアを用いて脱塩酸するものである。アンモニアの量は特に限定されないが、反応性、生産性の点から、アクリル酸又はメタクリル酸1モルに対し、0.5～5モル、特に1.0～3.0モルの範囲が好ましい。アンモニアが0.5モル未満だと十分に脱塩酸が行われず反応が未達になる可能性があり、5モルを超えると、アンモニアの量に見合うだけの反応促進効果がみられない可能性がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

また、反応温度は特に限定されないが、常圧又は加圧下で - 2 0 ~ 1 5 0 、特に 0 ~ 1 0 0 が好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

なお、本反応は生成する塩化アンモニウムによる攪拌の負荷上昇が起こらず、反応性も良好であるので、実質的に溶媒を使用しなくてもよい。

## 【 0 0 1 2 】

上記の反応は、アクリル酸又はメタクリル酸にアンモニアをフィードしながらクロロシラン化合物を加える方法、アクリル酸又はメタクリル酸にアンモニアをフィードし、(メタ)アクリル酸アンモニウムとした後、クロロシラン化合物を加える方法、クロロシラン化合物にアンモニアをフィードしながらアクリル酸又はメタクリル酸を加える方法、クロロシラン化合物にアンモニアをフィードし、シラザンとした後、アクリル酸又はメタクリル酸を加える方法、アクリル酸又はメタクリル酸とクロロシラン化合物との混合液にアンモニアをフィードする方法のいずれの方法を採用してもよいが、操作の簡便性の点から、アクリル酸又はメタクリル酸とクロロシラン化合物との混合液にアンモニアをフィードする方法が好ましい。

10

## 【 0 0 1 3 】

また、上記の反応において、重合を防止するために、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤を添加してもよい。

20

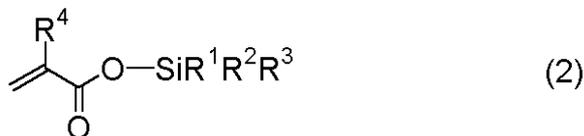
## 【 0 0 1 4 】

反応終了後には塩化アンモニウムが生じるが、これは反応液を濾過、又は水を加えて塩化アンモニウムを溶解、分離することにより除去できる。以上のようにして塩を除去した反応液からは、通常の方法で目的物を回収することができる。

## 【 0 0 1 5 】

このような本発明の製造法では、下記一般式(2)

## 【化4】



30

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上と同じであり、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示す。)  
で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物を得ることができる。

## 【 0 0 1 6 】

上記一般式(2)で示されるシリル(メタ)アクリレート化合物として具体的には、トリメチルシリルアクリレート、トリエチルシリルアクリレート、トリプロピルシリルアクリレート、トリブチルシリルアクリレート、トリスプロピルシリルアクリレート、トリ(n-ブチル)シリルアクリレート、トリ(sec-ブチル)アクリレート、トリシクロペンチルシリルアクリレート、トリシクロヘキシルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート、tert-ブチルジメチルシリルアクリレート、tert-ブチルジフェニルシリルアクリレート、tert-ブチルジイソプロピルシリルアクリレート、テキシルジメチルシリルアクリレート、テキシルジイソプロピルシリルアクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、トリエチルシリルメタクリレート、トリプロピルシリルメタクリレート、トリブチルシリルメタクリレート、トリスプロピルシリルメタクリレート、トリ(sec-ブチル)シリルメタクリレート、トリシクロペンチルシリルメタクリレート、トリシクロヘキシルシリルメタクリレート、トリフェニルシリルメタクリレート、tert-ブチルジメチルシリルメタクリレート、tert-ブチルジフェニルシリルメタクリレート、tert-ブチルジイソプロピルシリルメタクリレート、テキシルジメチルシリルメタクリレート、テキシルジイソプロピルシリルメタクリレート等が例示される。

40

50

【0017】

【実施例】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0018】

[実施例1]

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、アクリル酸(36.8g、0.51mol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.11g)を仕込み、25にてアンモニア(9.4g、0.55mol)とトリイソプロピルクロロシラン(96.4g、0.50mol)とを1時間かけて同時にフィードした。フィード終了後、反応液を50で5時間攪拌した。その後反応液を室温まで冷却し、生じた塩化アンモニウムを濾別し蒸留した。トリイソプロピルシリルアクリレート(沸点89-90 / 0.67kPa)の留分として102.0g得た(収率89%)。

10

【0019】

[実施例2]

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、メタクリル酸(43.9g、0.51mol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.11g)を仕込み、25にてアンモニア(9.4g、0.55mol)とトリイソプロピルクロロシラン(96.4g、0.50mol)とを1時間かけて同時にフィードした。フィード終了後、反応液を50で5時間攪拌した。その後反応液を室温まで冷却し、生じた塩化アンモニウムを濾別し蒸留した。トリイソプロピルシリルメタクリレート(沸点110-111 / 1.3kPa)の留分として109.5g得た(収率90%)。

20

【0020】

[実施例3]

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、アクリル酸(36.8g、0.51mol)、トリイソプロピルクロロシラン(96.4g、0.50mol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.11g)を仕込み、25にてアンモニア(9.4g、0.55mol)を1時間かけてフィードした。フィード終了後、反応液を50で5時間攪拌した。その後反応液を室温まで冷却し、反応液に水(75g)を加え、生じた塩酸塩を溶解し、水層を除いた後、有機層を蒸留した。トリイソプロピルシリルアクリレート(沸点89-90 / 0.67kPa)の留分として108.3g得た(収率95%)。

30

【0021】

[実施例4]

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、メタクリル酸(43.9g、0.51mol)、トリイソプロピルクロロシラン(96.4g、0.50mol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.11g)を仕込み、25にてアンモニア(9.4g、0.55mol)を1時間かけてフィードした。フィード終了後、反応液を50で5時間攪拌した。その後反応液を室温まで冷却し、反応液に水(75g)を加え、生じた塩酸塩を溶解し、水層を除いた後、有機層を蒸留した。トリイソプロピルシリルメタクリレート(沸点110-111 / 1.3kPa)の留分として115.3g得た(収率95%)。

40

【0022】

[比較例1]

トリエチルアミンを用いたトリイソプロピルシリルアクリレートの製造法

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、アクリル酸(36.8g、0.51mol)、トルエン(50ml)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(0.11g)を仕込み、25にてトリエチルアミン(55.7g、0.55mol)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、トリイソプロピルクロロシラン(96.4g、0.50mol)を25で1時間かけて滴下した。滴下中に生じた塩により攪

50

拌が困難になったため、トルエンを120 ml追加しなければならなかった。滴下終了後、反応液を50 で5時間攪拌した。その後反応液を室温まで冷却し、生じたトリエチルアミン塩酸塩を濾別し蒸留した。トリイソプロピルシリルアクリレートを沸点  $\frac{89 - 90}{0.67}$  kPa の留分として101.8 g得た(収率89%)。

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、安価で工業的に入手容易なアンモニアを塩酸捕捉剤として用いることにより、溶媒を実質的に用いることなく、効率的に収率よく安全にシリル(メタ)アクリレートを製造することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 透

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

審査官 関 美祝

(56)参考文献 米国特許第 0 4 5 9 3 0 5 5 ( U S , A )

特開昭 6 1 - 2 7 5 2 8 2 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 1 7 8 5 9 3 ( J P , A )

特許第 3 0 5 2 4 3 1 ( J P , B 2 )

特公昭 3 4 - 0 0 3 3 6 1 ( J P , B 1 )

特開平 0 9 - 2 0 8 5 9 1 ( J P , A )

特開昭 6 3 - 2 2 7 5 9 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F 7/02

C07F 7/08

C07F 7/18

C07B 61/00