

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5627573号

(P5627573)

(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.

F I

C O 7 F 7/18 (2006.01)

C O 7 F 7/18 M

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00 D

C O 9 K 17/38 (2006.01)

C O 9 K 17/38 P

C O 9 K 103/00 (2006.01)

C O 9 K 103/00

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-512045 (P2011-512045)
 (86) (22) 出願日 平成21年4月20日(2009.4.20)
 (65) 公表番号 特表2011-521989 (P2011-521989A)
 (43) 公表日 平成23年7月28日(2011.7.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/054649
 (87) 国際公開番号 W02009/146972
 (87) 国際公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)
 審査請求日 平成24年2月6日(2012.2.6)
 (31) 優先権主張番号 102008002183.0
 (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 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 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】 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

$$R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n} \quad (Ia),$$

[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]のアミノ官能性オルガノ
 シランの製造からの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
 塩を含有する残留物を後処理する方法によって得られる、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であって、

その際、式(Ia)に従ったアミノ官能性オルガノシランの製造は、一般式(II)

$$X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n} \quad (II),$$

[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)

10

20

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 (I I 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、かつ z は、0、1 または 2 である] の有機アミンとの反応

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含有残留物の後処理に基づき、

- 該残留物に、本質的に非極性の有機溶媒および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、
- 該有機相から該有機溶媒を除去し、かつ
- 残留する有機相を回収する、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であり、

前記粗生成物の蒸留後処理に際して発生する、前記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残留物に、攪拌下で前記有機溶媒を加え、さらに前記苛性アルカリ水溶液を混ぜ、前記苛性アルカリ液の添加後に、結果得られた混合物を、攪拌下で 10 秒より長く ~ 30 分まで反応させ、かつ引き続き 2 つの相を形成させ、

前記有機溶媒としてトルエンを使用し、前記苛性アルカリ水溶液として pH 値 12 ~ 14 を有する苛性ソーダ液または苛性カリ液を使用することを特徴とする、組成物。

【請求項 2】

前記アルカリ液の添加後に、5 ~ 100 の範囲の温度で反応させることを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

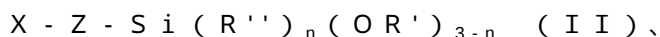
前記有機溶媒を前記有機相から減圧下で留去することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

前記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 から 3 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 5】

- A) 一般式 (I I)



[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 (I I 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、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、

10

20

30

40

50

- C) 結果得られた液相を晶析装置に移し、その際、該晶析装置を、先行する反応段階より低い圧力段階で稼働させ、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) 蒸留によって粗生成物から式(I a)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し、
かつ

- E) 該蒸留からの残留物に、非極性の有機溶媒および苛性アルカリ水溶液を加え、混ぜ、かつ反応させ、引き続き塩を含有する水相を有機相から分離し、該有機相から該有機溶媒を留去し、任意に残液中に残留する有機相を濾過し、且つ生成物を回収することにより得られる、請求項1から4までのいずれか1項記載の組成物。

10

【請求項6】

そのつど全体の組成物に対して、ビス-アミノ官能性オルガノシラン70~98モル%、トリス-アミノ官能性オルガノシラン0.5~15モル%、ジシロキサン1~20モル%ならびに加水分解可能なハロゲン化物<20質量ppmの含有量を有する請求項1から5までのいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】

接着促進剤としての、請求項1から6までのいずれか1項記載の組成物の使用。

【請求項8】

塗装系における成分としての、請求項1から6までのいずれか1項記載の組成物の使用。

20

【請求項9】

石油の回収および輸送に際しての添加剤としての、請求項1から6までのいずれか1項記載の組成物の使用。

【請求項10】

地層の固化のための試剤としての、請求項1から6までのいずれか1項記載の組成物の使用。

【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発生する塩含有残留物の新規の後処理法に関する。さらに本発明は、特殊なビス-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およびそれらの使用に関する。アミノ官能性オルガノシランは、以後アミノシランとも呼ばれる。そのうえハロゲン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発生する、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残留物が、これ以後、塩含有残留物またはより短縮して残留物とも呼ばれる。

30

【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、または鑄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のための接着促進剤として役立つ。

40

【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-PS1023462、DE-PS2749316、DE-PS2753124、EP0702017A2、EP0741137A2、EP0849271A2、EP1295889A2)。

【0004】

EP1262484A2、EP1209162A2およびDE10140563A1には、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、

50

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た。

【 0 0 0 5 】

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、一般に廃棄されなければならない塩含有残留物が発生することである。前述の残留物は、例えば塩化アンモニウム、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン - 塩酸塩（いわゆる A M E O - 塩酸塩）ならびにビス - A M E O - 塩酸塩もしくはトリス - A M E O - 塩酸塩、場合によっては、加水分解による相応するジシロキサン等を含含有している可能性がある。かかる残留物質の利用を巡ることは、一般に残留物の塩化物含有量が高いために上手くいかない。

【 0 0 0 6 】

それゆえ本発明の基礎をなしている課題は、アミノ官能性オルガノシランの製造に際して価値を生み出す後処理のさらなる可能性を見出すことであつた。特別な一関心事は、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を経済的な利用に供することにあつた。

【 0 0 0 7 】

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応じて解決される。

【 0 0 0 8 】

意想外にも、存在するアミノアルコキシシランの相当量を加水分解せずに、アミノシランからの塩酸塩を強アルカリ水溶液により後処理できることを見出した。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、アミノシラン合成からの残留物、殊にアミノシラン合成の蒸留からの残留物の価値を生み出す後処理の簡単かつ経済的な可能性を好ましくは提供することができた。

【 0 0 0 9 】

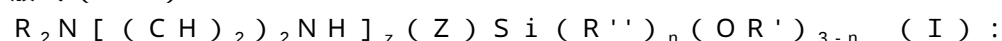
そうして意想外にも、殊にアミノ官能性オルガノシランの製造からのハロゲン化アンモニウムおよび/または有機アミンハロゲン化水素酸塩を含有する残留物（その際、該製造は、ハロゲン官能性、好ましくはクロロ官能性のオルガノアルコキシシランと過剰のアンモニアまたは有機アミンとの、好ましくは加圧下ならびに液相中での反応、および引き続く分離ならびに粗生成物および発生する塩の後処理に基づく）を、簡単かつ経済的な方法で、前述の残留物に、任意にまず本質的に非極性の有機溶媒を加え、さらに強苛性アルカリ水溶液を混ぜ、反応させ - 好ましくは、その際、反応時間を制御する - 、引き続き2つの相の形成後に水相を有機相から分離し、該有機相から該有機溶媒を除去し、かつ残液中に残留する有機相を回収することによって後処理できることを見出した。そうして簡単かつ経済的な方法で、好ましくは該有機相の濾過後に、透明な、一般に黄色～濃オレンジ色に着色された高価値のビス - 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が得られ、それは多数の適用事例において、橋かけされていないアミノ官能性オルガノシランの代わりに、好ましくは高い付加価値を伴って使用することができる。そのうえ本発明による方法に従って得られたかかる組成物は、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有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されることができる。

【 0 0 1 0 】

上記のアミノ官能性オルガノシランの製造に際して副生成物として発生する、ビス - もしくはトリス - アミノ官能性オルガノシラン（以後、ビス - ならびにトリス - シリル化アミンとも呼ばれる）とは、一般に橋かけされたアミノシランと解される。前述のアミノ官能性オルガノシランのために、例示的に下記の一般式が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

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 a）



[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

10

20

30

40

50

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 I b

$$(R'O)_3-n(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(ZSi(R'')(OR')_{3-n} \quad (Ib):$$

$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ビス - AMMO
 、
 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (ビス - AMEO
 によって具体的に示されることができ、

$$[(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_y]_3N \quad (Ic)$$

好ましくは

$$\begin{array}{ll} [(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N} & (\text{トリス-AMMO})、 \\ [(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N} & (\text{トリス-AMEO}) \end{array}$$

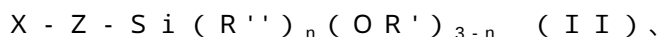
【 0 0 1 2 】

$$R_2N[(CH)_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n} \quad (Ia),$$

[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、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ または $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 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] のアミノ官能性オルガノシランの製造からの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残留物を、

- 前述の残留物に、本質的に非極性の有機溶媒および苛性アルカリ水溶液を加え、
- 好ましく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、
- 該有機相から該有機溶媒を除去し、かつ
- 残留する有機相を回収することによって後処理する方法であり、その際、式 (I a) に従ったアミノ官能性オルガノシランの製造は、一般式 (I I)



[式中、X は、Cl、Br または I であり、Z は、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ または $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 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と過剰のアンモニアまたは一般式 (I I 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、かつ z は、0、1 または 2 である] の有機アミンとの反応および引き続き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き、その際、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残留物、好ましくは粗生成物の蒸留精製からの残留物が発生する。

【 0 0 1 3 】

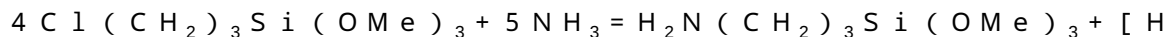
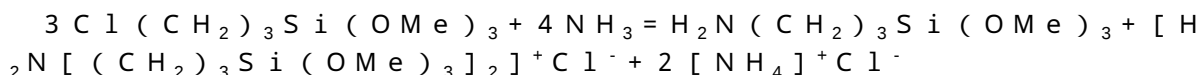
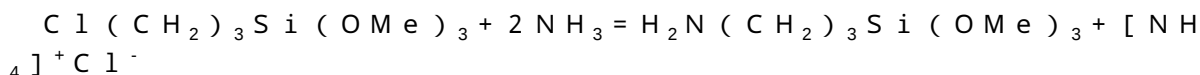
一般式 (I I I) のハロゲン官能性オルガノアルコキシシランとして、好ましくは、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシランまたは 3 - クロロプロピル - メチル - ジエトキシシランが、しかし、それらに限定されない形で用いられる。しかし、他のクロロアルキルアルコキシシラン、例えば 3 - クロロプロピルジエチルメトキシシランまたは 3 - クロロプロピルメチルプロピルエトキシシランも使用してよい。

【 0 0 1 4 】

さらに、一般式 (I a) 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、好ましくは一般式 (I I I) 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。

【 0 0 1 5 】

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、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：



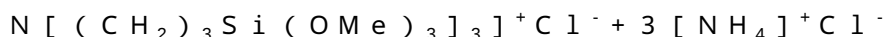
10

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よく、かつ有利には晶析ユニット中で、かつ／または粗生成物の蒸留精製に際して発生する。

【0016】

本発明により後処理されるべき残留物に、任意にまず、好ましくはヘキサン、ヘプタン、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ならびにさらなる非極性溶媒を、かつ引き続き殊に良好な完全混合下で、苛性アルカリ水溶液、好ましくは、pH値少なくとも12、特に有利には13～14を有する強アルカリ液を混ぜてよい。該pH値は、当業者に自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

10

【0017】

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してよい。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有量に依存する。

【0018】

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15秒～10分、特に有利には20秒～5分、極めて有利には25秒～3分、殊に30秒～1分、反応させられる。

20

【0019】

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、好ましくは不錆材料、例えばステンレス鋼またはエナメル鋼からなる。

【0020】

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切り離されることができる。

【0021】

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、苛性ソーダ液が使用される場合、該水相は、それゆえ例えば溶解したNaClを含有する。適切には、分離された水相は、そのうえなお少なくとも12のpH値を有するべきである。

30

【0022】

それから該有機相は、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。そこで有利には有機溶媒、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。

【0023】

残液中には、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適切には濾過および／または蒸留される有機相が残留する。そうして本発明により、透明な、一般に黄色～濃オレンジ色に着色された高価値のビス・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が得られ、それは多数の適用事例において、橋かけされていないアミノ官能性オルガノシランの代わりに、好ましくは使用することができる。

40

【0024】

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してよく、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。

【0025】

殊に、本発明による方法の場合、以下のように行ってよい：

有利には、

50

- A) 一般式 (I I)

$X - Z - Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (I I)、

[式中、Xは、Cl、BrまたはIであり、Zは、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ または $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 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を、

過剰のアンモニアまたは一般式 (I I I)

$RNH[(CH_2)_2NH]_zR$ (I I 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、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、好ましくは10~100 barおよび10~120 °C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、例えばフラッシング(Abflashing)もしくは蒸留によって分離し、その際、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、該晶析装置を、先行する反応段階より低い圧力段階で稼働させ、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) 蒸留によって粗生成物から式 (I a) 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し、

- E) 該蒸留からの残留物に、非極性の有機溶媒および強苛性アルカリ水溶液を加え、混ぜ、かつ反応させ、引き続き塩を含有する水相を有機相から分離し、該有機相から該有機溶媒を除去し、かつ任意に残液中に残留する有機相を濾過してビス-およびトリス-アミノ官能性オルガノシラン(それに関して式 (I b) および (I c) を参照のこと)を含有する組成物を回収する。

【0026】

そうして殊に、さもなければ廃棄されるべき粗生成物 (D) の蒸留からの残留物から、好ましい形で、式 (I b) および (I c) のビス-およびトリス-シリル化アミンを含有する高い付加価値を有する組成物を回収することができる。

【0027】

有利には、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-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、

10

20

30

40

50

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 b) および (I c) 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。

【 0 0 2 8 】

上記の方法工程、殊に工程 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。

【 0 0 2 9 】

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、加圧下でフラッシングもしくは留去してよく、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、それから例えば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、自体公知の方法で、該粗生成物から回収されることができる。このために、一般に、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が実施される。有機アミンが使用される場合、晶析装置からの塩残留物を、蒸留からの残留物と好ましくは合一してよい。引き続き、発生した残留物は、個々にまたは一緒に本発明により後処理してよい。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、簡単かつ経済的な方法で、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加え、場合により温度調節し、混ぜ、かつ好ましくは制御して反応させることができる。引き続き、塩を好ましくは実際に定量的に取り込んだ水相を、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 (一般式 (I b) および (I c) を参照のこと) の回収のために、そのうえまた残液中に残留する有機相を、例えば濾過機または遠心分離機により濾過してよい。その際にも、ハロゲン化アンモニウムもしくはハロゲン化水素酸塩を含有する残留物が残留する可能性があり、該残留物は、好ましくは再循環させ、かつ殊に晶析装置および / または蒸留からの残留物と合一してよく、かつ本発明により後処理することができる。

【 0 0 3 0 】

それゆえ本発明の主題は、本発明による方法に従って得られるビス - 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である。

【 0 0 3 1 】

殊に本発明により、そのつど全体の組成物に対して、70 ~ 98 モル %、好ましくは 80 ~ 95 モル %、特に好ましくは 88 ~ 91 モル % の含有率のビス - アミノ官能性オルガノシラン、0 ~ 20 モル %、好ましくは 0 . 5 ~ 15 モル %、特に好ましくは 4 ~ 8 モル %、極めて好ましくは 4 ~ 6 モル % の含有率のトリス - アミノ官能性オルガノシラン、1 ~ 20 モル %、好ましくは 3 ~ 15 モル %、特に好ましくは 4 ~ 6 モル % の含有率のいわゆるジシロキサンならびに < 20 質量 p p m、好ましくは < 6 質量 p p m、検出限界に至るまでの加水分解可能なハロゲン化物を有する組成物が得られる。そのうえ本発明による組成物は、該組成物に対して、一般に 0 ~ 10 モル %、例えば 0 . 1、0 . 5、1、1 . 5、2 ~ 5 モル % の少量のモノシリル化アミンを含有してよい。

【 0 0 3 2 】

このような簡単かつ経済的な方法で残留物質から回収された高い付加価値を有する組成物は、それから好ましくは接着促進剤として、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、US 4, 4 9 8, 5 3 8、US 4, 5 8 0, 6 3 3 ならびに US 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 - 好ましい適用例のみを挙げると - 使用されることができる。

10

【 0 0 3 3 】

それゆえ、同様に本発明の主題は、上記適用のための本発明による組成物の使用である。

【 0 0 3 4 】

本発明による方法に従った前述の残留物の後処理による利用可能なアミノシランの回収率は、好ましくはほぼ 9 8 % 以上である。

【 0 0 3 5 】

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。

20

【 0 0 3 6 】

実施例：硝酸銀を用いた直接電位差滴定による加水分解可能な塩化物の分析法：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、9 9 . 8 % (酢酸)、品質保持性 5 年

エタノール：変性、品質保持性 1 0 年

硝酸銀：例えば、即使用可能な M e r c k の校正溶液 0 . 1 モル / l、品質保持性：2 年、開封後 2 ヶ月

30

硝酸銀：校正溶液 0 . 0 1 モル / l もしくは 0 . 0 0 5 モル / l 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 . 0 1 モル / l、品質保持性：6 ヶ月 アンプル、例えば $c(NaCl) = 0 . 1$ モル / l の M e r c k の T i t r i s o l 7 からの校正溶液の製造

装置およびソフトウェア：

トールピーカー 1 5 0 m l

メスシリンダー 1 0 m l、2 5 m l および 1 0 0 m l

自動滴定装置、例えば銀棒 - および A g / A g C l - 参照電極を有する M e t r o h m 6 8 2

40

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 1 5 0 m l のピーカーに入れ、そしてエタノール 2 0 m l および酢酸 8 0 m 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。

【 0 0 3 7 】

評価

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

50

【 0 0 3 8 】

そのためと手動評価のために、下記式：

【 数 1 】

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

【 0 0 3 9 】

$V_T = A g N O_3$ 溶液の消費量 (m l)

10

$V_{BI} = A g N O_3$ 溶液の求めた空試験消費量 (m l)

$C_{AgNO_3} = A g N O_3$ 溶液の濃度 (m o l / l)

3 5 . 5 = 塩化物のモル質量 (g / m o l)

1 0 0 0 = 換算係数 (g / k g)

E = 正味質量 (g)

【 0 0 4 0 】

p H 値測定：

p H 値の該測定を、p H 値表示ロッドにより行った (M e r c k 社) 。

【 0 0 4 1 】

実施例 1 (E J / V 3 5 / 0 6)

20

D E 1 0 1 4 0 5 6 3 A 1 に従った A M E O 製造法からの 7 . 2 質量 % の塩化物含有率を有する褐色の残留物 5 0 0 g に、攪拌装置中で 5 0 にてトルエン 2 5 0 m l を混ぜ、かつ 2 5 に冷却した。引き続き N a O H 溶液 (N a O H 6 2 g 、 H₂O 2 0 0 g) を加え、かつ該溶液を 3 0 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われる。水相を排出した。N a C l は完全に水相に溶解しており、かつ p H 値 1 4 を測定した。有機相から真空中で 8 0 にてトルエンを取り除いた。生成物を濾過した。

【 0 0 4 2 】

< 6 質量 p p m の加水分解可能な塩化物含有量を有する透明かつ黄褐色に着色された液体を得た。内部標準の G C 分析により、ビス - A M E O 8 8 質量 % 、 トリス - A M E O 8 . 0 質量 % と判明した。²⁹S i - N M R スペクトルから、5 . 6 モル % のジシロキサン含有率を読み取ることができた。収率は 9 5 % であった。

30

【 0 0 4 3 】

加水分解もしくは縮合を、²⁹S i - N M R により調べた。M 構造が 4 . 4 モル % から 5 . 6 モル % に僅かに上昇したことのみに確認できた。すなわち、水系後処理の間に、加水分解および縮合はほとんど生じなかった。

【 0 0 4 4 】

実施例 2 (E J / V 3 2 / 0 6)

D E 1 0 1 4 0 5 6 3 A 1 に従った A M E O 製造法からの 7 . 5 質量 % の塩化物含有率を有する黄色の残留物 5 0 0 g に、攪拌装置中で 5 0 にてトルエン 2 5 0 m l を混ぜ、かつ 2 5 に冷却した。引き続き N a O H 溶液 (N a O H 6 2 g 、 H₂O 1 5 0 g) を加え、かつ該溶液を 3 0 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。水相中には、依然として少量の固体の N a C l が存在しており、かつ該水相の p H 値は 1 4 であった。有機相から真空中で 8 0 にてトルエンを取り除いた。生成物を濾過した。

40

【 0 0 4 5 】

< 9 . 0 質量 p p m の塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の G C 分析により、ビス - A M E O 8 1 . 8 質量 % 、 トリス - A M E O 5 . 7 質量 % と判明した。²⁹S i - N M R スペクトルから、4 モル % のジシロキサン含有率を読み取ることができた。収率は 9 8 % であった。

【 0 0 4 6 】

50

実施例 3 (E J / V 3 3 / 0 6)

D E 1 0 1 4 0 5 6 3 A 1 に従った A M E O 製造法からの 7 . 1 質量 % の塩化物含有率を有する黄色の残留物 5 0 0 g に、攪拌装置中で 5 0 にてトルエン 2 5 0 m l を混ぜ、かつ 2 5 に冷却した。引き続き N a O H 溶液 (N a O H 2 5 . 6 g 、 H₂O 1 8 0 g) を加え、かつ該溶液を 3 0 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。水相中には、依然として少量の固体の N a C l が存在しており、かつ該水相の p H 値は 1 4 であった。有機相から真空中で 8 0 にてトルエンを取り除いた生成物を濾過した。

【 0 0 4 7 】

< 6 . 0 質量 p p m の塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の G C 分析により、ビス - A M E O 8 8 . 1 質量 % 、トリス - A M E O 8 . 0 質量 % と判明した。²⁹ S i - N M R スペクトルから、5 . 3 モル % のジシロキサン含有率を読み取ることができた収率は 9 6 % であった。

【 0 0 4 8 】実施例 4 (E J / V 4 0 / 0 6)

D E 1 0 1 4 0 5 6 3 A 1 に従った A M E O 製造法からの 6 . 1 質量 % の塩化物含有率を有する黄色の残留物 1 2 5 g に、攪拌装置中で 5 0 にてトルエン 3 1 . 2 5 g を混ぜ、かつ 2 5 に冷却した。引き続き N a O H 溶液 (N a O H 1 5 . 5 g 、 H₂O 5 0 g) を加え、かつ該溶液を 3 0 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。生じた N a C l は完全に水相に溶解しており、かつ該水相の p H 値は 1 4 であった。有機相から真空中で 8 0 にてトルエンを取り除き、かつ生成物を濾過した。 < 3 0 質量 p p m の加水分解可能な塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の G C 分析により、ビス - A M E O 6 4 . 6 質量 % 、トリス - A M E O 6 . 6 質量 % と判明した。²⁹ S i - N M R スペクトルから、8 . 4 モル % のジシロキサン含有率を読み取ることができた。収率は 8 9 % であった。

【 0 0 4 9 】実施例 5 (E J / V 7 6 / 0 6)

5 . 2 質量 % の塩化物含有率を有する A M E O - 、ビス - A M E O - およびトリス - A M E O - 塩酸塩から成る黄色の残留物 5 4 6 . 8 g に、攪拌装置中で 5 0 にてトルエン 2 7 3 . 4 g を混ぜ、かつ 2 5 に冷却した引き続き N a O H 溶液 (N a O H 6 7 . 8 g 、 H₂O 2 1 9 . 0 g) を加え、かつ該溶液を 3 0 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。生じた N a C l は完全に水相に溶解しており、かつ該水相の p H 値は 1 4 であった。有機相から真空中で 8 0 にてトルエンを取り除いた。生成物を濾過した。

【 0 0 5 0 】

< 6 質量 p p m の加水分解可能な塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の G C 分析により、A M E O 1 9 . 0 質量 % 、ビス - A M E O 5 6 . 0 質量 % 、トリス - A M E O 1 2 . 0 質量 % と判明した。²⁹ S i - N M R スペクトルから、9 . 9 モル % のジシロキサン含有率を読み取ることができた。収率は 9 2 % であった。

【 0 0 5 1 】実施例 6 (E J / V 8 0 / 0 6)

6 . 2 質量 % の塩化物含有率を有する A M E O - 、ビス - A M E O - およびトリス - A M E O - 塩酸塩から成る黄色の残留物 2 8 6 . 0 g に、攪拌装置中で 5 0 にてトルエン 1 4 3 g を混ぜ、かつ 2 5 に冷却した。引き続き N a O H 溶液 (N a O H 3 5 . 5 g 、 H₂O 1 1 4 . 6 g) を加え、かつ該溶液を 3 0 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。生じた N a C l は完全に水相に溶解しており、かつ該水相の p H 値は 1 4 であった。有機相から真空中で 8 0 にてトルエンを取り除いた。生成物を濾過した。

【 0 0 5 2 】

< 40 質量 ppm の加水分解可能な塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の GC 分析により、AMEO 32.0 質量%、ビス - AMEO 46.6 質量%、トリス - AMEO 12.4 質量%と判明した。²⁹Si - NMR スペクトルから、8.1 モル% のジシロキサン含有率を読み取ることができた。収率は 93 % であった。

【0053】

実施例 7 (EJ / V82 / 06)

7.3 質量% の塩化物含有量を有する AMEO - 、ビス - AMEO - およびトリス - AMEO - 塩酸塩から成る黄色の残留物 242.1 g に、攪拌装置中で 50 にてトルエン 143.2 g を混ぜ、かつ 25 に冷却した引き続き NaOH 溶液 (NaOH 35.5 g、H₂O 114.6 g) を加え、かつ該溶液を 30 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。生じた NaCl は完全に水相に溶解しており、かつ該水相の pH 値は 14 であった。有機相から真空中で 80 にてトルエンを取り除いた。生成物を濾過した。

10

【0054】

< 9 質量 ppm の加水分解可能な塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の GC 分析により、AMEO 19.4 質量%、ビス - AMEO 52.6 質量%、トリス - AMEO 26.5 質量%と判明した。²⁹Si - NMR スペクトルから、6.3 モル% のジシロキサン含有率を読み取ることができた。収率は 95 % であった。

20

【0055】

実施例 8 (EJ / V91 / 06)

9.1 質量% の塩化物含有量を有するビス - AMMO - およびトリス - AMMO - 塩酸塩から成る黄色の残留物 125.0 g に、攪拌装置中で 50 にてトルエン 125 g を混ぜ、かつ 25 に冷却した引き続き NaOH 溶液 (NaOH 15.5 g、H₂O 50.0 g) を加え、かつ該溶液を 30 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。生じた NaCl は、H₂O 10 g の添加後に完全に水相に溶解しており、かつ該水相の pH 値は 14 であった。有機相から真空中で 80 にてトルエンを取り除いた。得られた生成物を濾過した。

30

【0056】

< 6 質量 ppm の加水分解可能な塩化物含量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の GC 分析により、ビス - AMMO 81.2 質量%、トリス - AMMO 7.0 質量%と判明した。収率は 90 % であった。

【0057】

実施例 9 (EJ / V84 / 06)

6.6 質量% の塩化物含有量を有する DAMO - 、ビス - DAMO - およびトリス - DAMO - 塩酸塩から成る黄色の残留物 266.3 g に、攪拌装置中で 50 にてシクロヘキサン 155.6 g を混ぜ、かつ 25 に冷却した。引き続き NaOH 溶液 (NaOH 33.0 g、H₂O 106.5 g) を加え、かつ該溶液を 30 秒強力に攪拌した。相分離は自然発生的に行われた。水相を排出した。生じた NaCl は完全に水相に溶解しており、かつ該水相の pH 値は 14 であった。有機相から真空中で 80 にてシクロヘキサンを取り除いた。生成物を濾過した。

40

【0058】

< 720 質量 ppm の加水分解可能な塩化物含有量を有する透明かつ黄色に着色された液体を得た。内部標準の GC 分析により、DAMO 23.2 質量%、ビス - DAMO 56.2 質量%、トリス - DAMO 5.6 質量%と判明した。収率は 85 % であった。

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ッセ 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ッセ 57

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特表2007-533654(JP,A)
国際公開第2006/063667(WO,A1)
特開昭50-005332(JP,A)
特開2001-226583(JP,A)
特開2011-522811(JP,A)
特表2011-521988(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 7/18