

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7219098号
(P7219098)

(45)発行日 令和5年2月7日(2023.2.7)

(24)登録日 令和5年1月30日(2023.1.30)

(51)国際特許分類 F I
C 0 7 F 7/20 (2006.01) C 0 7 F 7/20
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 2 (全18頁)

(21)出願番号	特願2019-8657(P2019-8657)	(73)特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22)出願日	平成31年1月22日(2019.1.22)	(74)代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(65)公開番号	特開2020-117452(P2020-117452 A)	(72)発明者	吉田 力 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三 井化学株式会社内
(43)公開日	令和2年8月6日(2020.8.6)	(72)発明者	高松 孝二 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三 井化学株式会社内
審査請求日	令和3年11月2日(2021.11.2)	(72)発明者	宮嶋 敦浩 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三 井化学株式会社内
		(72)発明者	関 珠実

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式(2)で示されるアミノ基含有アルコキシシランと下記化学式(3)で示されるジアルキルカーボネートとを反応させて、カルバメートを得る反応工程と、

前記カルバメートを熱分解してイソシアネート基含有アルコキシシランを得るとともに、得られた前記イソシアネート基含有アルコキシシランを蒸留により精製する熱分解・蒸留工程とを含み、

前記熱分解・蒸留工程では、前記カルバメートと前記反応工程において副生するアルコールとの混合物を第1の温度で加熱することにより、前記アルコールを含有する第1の留分を得た後、前記第1の留分が留去された後の混合物を、前記第1の温度より高い第2の温度で加熱することにより、前記第1の留分が留去された後の混合物中のカルバメートを熱分解して、前記イソシアネート基含有アルコキシシランを生成させるとともに、下記化学式(1)で示される環状副生成物を副生させて、第2の留分と、前記第2の留分よりも前に留出する初留分と、前記第2の留分よりも後に留出する後留分とを得、前記初留分と前記後留分とを第3の留分とし、

前記第2の留分は、前記イソシアネート基含有アルコキシシランを99.0質量%以上含有し、

前記初留分は、前記イソシアネート基含有アルコキシシランを95.0質量%以上、99.0質量%未満含有し、

前記後留分は、前記イソシアネート基含有アルコキシシランを 90.0 質量%以上、99.0 質量%未満含有し、

前記第 3 の留分は、前記環状副生成物を 0.1 質量%以上含有し、

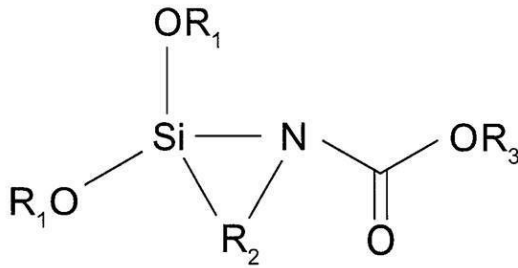
前記第 3 の留分を、前記熱分解・蒸留工程に供される前記カルバメートと前記反応工程において副生するアルコールとの混合物に混合することを特徴とする、イソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法。

化学式(1)：

【化 1】

【化 1】

10



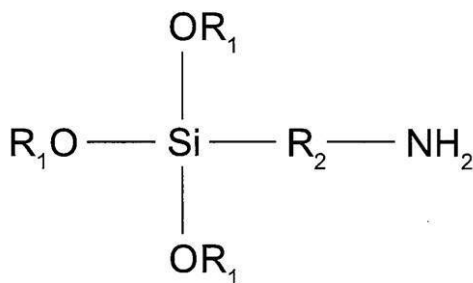
20

化学式(2)：

【化 5】

【化 5】

30



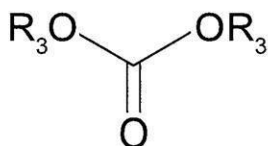
40

化学式(3)：

50

【化 6】

【化 6】



10

(式中、R₁およびR₃は、炭素数1から4のアルキル基を示し、R₂は、炭素数1から4のアルキレン基を示す。)

【請求項 2】

前記熱分解・蒸留工程は、バッチ式の蒸留器を用いて実行され、

今回の前記熱分解・蒸留工程で得られた前記第3の留分を、次回以降の前記熱分解・蒸留工程に供される前記カルバメートと前記反応工程において副生するアルコールとの混合物に混合することを特徴とする、請求項1に記載のイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、イソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法として、アミノオルガノシランとジアルキルカーボネートとの反応により製造されたカルバメートオルガノシランを熱分解することにより、イソシアナトオルガノシランを得る方法が知られている(例えば、下記特許文献1参照。)

30

【0003】

この方法では、カルバメートオルガノシランを薄膜蒸発器で熱分解して、イソシアナトオルガノシランを含む反応生成物を得た後、得られた反応生成物を蒸留することにより、イソシアナトオルガノシランを精製している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特表2018-501206号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記した特許文献1に記載されるようなイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法において、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを効率よく得ることが求められる。

【0006】

そこで、本発明の目的は、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを効率よく得ることができるイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法を提供することにあ

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明[1]は、アミノ基含有アルコキシシランとジアルキルカーボネートとを反応させて、カルバメートを得る反応工程と、前記カルバメートを熱分解してイソシアネート基含有アルコキシシランを得るとともに、得られた前記イソシアネート基含有アルコキシシランを蒸留により精製する熱分解・蒸留工程とを含み、前記熱分解・蒸留工程では、前記カルバメートと前記反応工程において副生するアルコールとの混合物を加熱することにより、前記アルコールを含有する第1の留分と、前記イソシアネート基含有アルコキシシランを含有する第2の留分と、下記化学式で示される環状副生成物を含む第3の留分と

10

【0008】

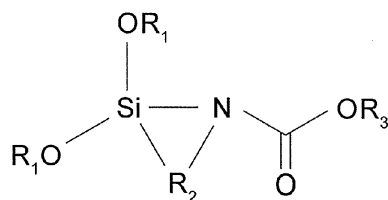
化学式：

【0009】

【化1】

【化1】

20



【0010】

(式中、R₁およびR₃は、アルキル基を示し、R₂は、アルキレン基を示す。)

30

この方法によれば、熱分解・蒸留工程において、カルバメートとアルコールとの混合物を加熱し、蒸留することにより、カルバメートを熱分解し、得られたイソシアネート基含有アルコキシシランを精製する。

【0011】

これにより、イソシアネート基含有アルコキシシランを含有する第2の留分から、アルコールを含有する第1の留分、および、環状副生成物を含む第3の留分を分離することができる。

【0012】

そのため、カルバメートとアルコールとの混合物を加熱し、蒸留するという簡単な工程で、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを得ることができる。

40

【0013】

また、環状副生成物を含む第3の留分を、反応工程で得られた混合物に混合することにより、混合物中のアルコールを環状副生成物に反応させて、環状副生成物をカルバメートに戻すことができる。

【0014】

これにより、環状副生成物から戻ったカルバメートから、イソシアネート基含有アルコキシシランをさらに製造することができる。

【0015】

そのため、イソシアネート基含有アルコキシシランの純度を高めつつ、環状副生成物を再利用して、イソシアネート基含有アルコキシシランの収率を高めることができる。

50

【 0 0 1 6 】

総括すると、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを、製造工程および収率の両方の観点から、効率よく得ることができる。

【 0 0 1 7 】

本発明 [2] は、前記第 2 の留分は、前記イソシアネート基含有アルコキシシランを 99.0 質量%以上含有し、前記第 3 の留分は、前記環状副生成物を 0.1 質量%以上含有する、上記 [1] のイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法を含む。

【 0 0 1 8 】

本発明 [3] は、前記第 3 の留分は、前記第 2 の留分よりも前に留出する初留分と、前記第 2 の留分よりも後に留出する後留分とを含む、上記 [1] または [2] のイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法を含む。

10

【 0 0 1 9 】

本発明 [4] は、前記熱分解・蒸留工程は、バッチ式の蒸留器を用いて実行され、今回の前記熱分解・蒸留工程で得られた前記第 3 の留分を、次回以降の前記熱分解・蒸留工程に供される前記混合物に混合する、上記 [1] ~ [3] のいずれか 1 つのイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法を含む。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明のイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法は、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを効率よく得ることができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明のイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

【 図 2 】 図 2 は、バッチ式の蒸留器の概略構成図である。

【 図 3 】 図 3 は、図 1 に示す熱分解・蒸留工程のフローチャートである。

【 図 4 】 図 4 は、連続式の蒸留器の概略構成図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

1. イソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法

30

図 1 に示すように、本発明のイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法は、反応工程 (S 1) と、熱分解・蒸留工程 (S 2) と、混合工程 (S 4) とを含む。

【 0 0 2 3 】

(1) 反応工程

反応工程 (S 1) では、アミノ基含有アルコキシシランとジアルキルカーボネートとを反応させて、カルバメートを得る。

【 0 0 2 4 】

詳しくは、反応工程 (S 1) では、触媒の存在下で、アミノ基含有アルコキシシランとジアルキルカーボネートとを、混合しながら加熱する。すると、下記化学反応式 (1) に示すように、アミノ基含有アルコキシシランとジアルキルカーボネートとが反応して、カルバメートが生成するとともに、アルコールが副生する。つまり、反応工程 (S 1) により、カルバメートとアルコールとの混合物が得られる。

40

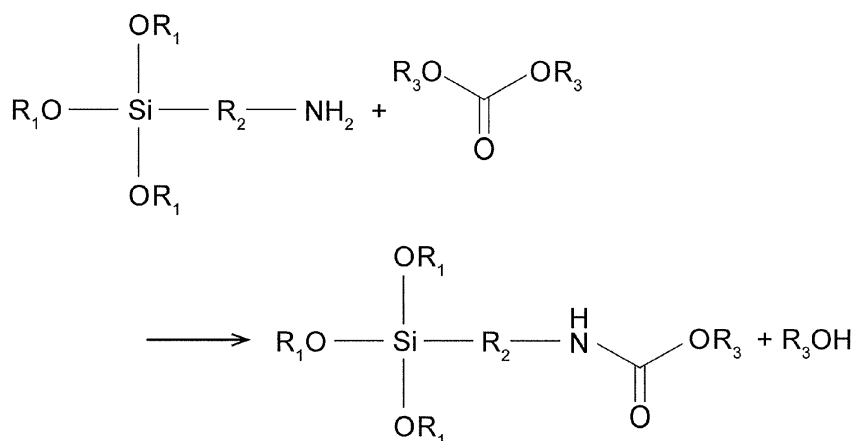
【 0 0 2 5 】

化学反応式 (1) :

【 0 0 2 6 】

【化2】

【化2】



【0027】

(式中、 R_1 および R_3 は、アルキル基を示し、 R_2 は、アルキレン基を示す。)

化学反応式(1)の R_1 は、例えば、メチル基、エチル基などの炭素数1から4のアルキル基である。

【0028】

化学反応式(1)の R_2 は、例えば、エチレン基、プロピレン基などの炭素数1から4のアルキレン基である。

【0029】

化学反応式(1)の R_3 は、例えば、メチル基、エチル基などの炭素数1から4のアルキル基である。 R_3 は、好ましくは、 R_1 と同じアルキル基である。

【0030】

化学反応式(1)に示すように、アミノ基含有アルコキシシランは、アミノ基(NH_2)を少なくとも1つ有するアルコキシシランである。アミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有トリアルコキシシランが挙げられる。

【0031】

ジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリメトキシシランである場合、好ましくは、ジメチルカーボネートが、ジアルキルカーボネートとして選択される。アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリエトキシシランである場合、好ましくは、ジエチルカーボネートが、ジアルキルカーボネートとして選択される。

【0032】

触媒としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属のアルコキシドが挙げられる。アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリメトキシシランであり、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネートである場合、好ましくは、ナトリウムメトキシドが、触媒として選択される。アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリエトキシシランであり、ジアルキルカーボネートがジエチルカーボネートである場合、好ましくは、ナトリウムエトキシドが、触媒として選択される。なお、触媒は、アルコール溶液として調製されていてもよい。

【0033】

20

30

40

50

得られるカルバメートは、アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリメトキシシランであり、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネートである場合、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチルである。また、アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリエトキシシランであり、ジアルキルカーボネートがジエチルカーボネートである場合、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチルである。

【0034】

反応工程(S1)における加熱温度は、例えば、70以上、90以下である。反応工程(S1)における加熱時間は、例えば、5時間以上、10時間以下である。

【0035】

反応工程(S1)によって得られた混合物中には、アルコールが、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上、例えば、15質量%以下、含有されている。

【0036】

(2) 熱分解・蒸留工程

次に、熱分解・蒸留工程(S2)では、カルバメートを熱分解してイソシアネート基含有アルコキシシランを得るとともに、得られたイソシアネート基含有アルコキシシランを蒸留により精製する。

【0037】

詳しくは、熱分解・蒸留工程(S2)は、図2に示すように、バッチ式の蒸留器1を用いて実行される。バッチ式の蒸留器1は、容器2と、蒸留塔3と、凝縮器4とを備える。容器2には、反応工程(S1)によって得られた混合物が仕込まれる。容器2は、内容物の温度を測定するための温度計を有する。容器2は、内容物を攪拌するための攪拌装置を有してもよい。蒸留塔3は、容器2と接続される。蒸留塔3は、上下方向に延びる。凝縮器4は、蒸留塔3と接続される。凝縮器4には、タンクが接続される。本実施形態では、凝縮器4には、第1タンク5と第2タンク6とが接続される。第1タンク5には、後述する第2の留分が貯蔵される。第2タンク6には、後述する第3の留分が貯蔵される。

【0038】

熱分解・蒸留工程(S2)では、容器2内において、触媒の存在下で、混合物を加熱する。このとき、容器2は、混合物を攪拌しながら加熱してもよい。

【0039】

触媒としては、例えば、ジブチル錫(IV)ジラウレート、ジオクチル錫(IV)ジラウレート、ジブチル錫(IV)ビス(アセチルアセトネート)、ジブチル錫(IV)ジアセトネート、ジブチル錫(IV)ジオクトエートなどの4価の有機錫化合物、例えば、錫(II)ジアセテート、錫(II)ジラウレートなどの2価の有機錫化合物、例えば、チタン酸塩、チタン(IV)イソプロポキシド、チタン(IV)アセチルアセテートなどの有機チタン化合物、例えば、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネートなどの有機ジルコニウム化合物、例えば、鉄(III)アセチルアセトネート、鉄(II)アセチルアセトネートなどの有機鉄化合物、例えば、コバルト(III)アセチルアセトネートなどの有機コバルト化合物、例えば、マンガンアセチルアセトネートなどの有機マンガン化合物、例えば、有機亜鉛化合物、例えば、有機ビスマス化合物などの有機金属化合物が挙げられる。好ましくは、触媒としては、4価の有機錫化合物が挙げられる。

【0040】

また、熱分解・蒸留工程(S2)では、必要により、混合物に溶媒を混合することもできる。

【0041】

溶媒は、少なくともカルバメートを溶解でき、かつ、熱分解・蒸留工程(S2)において、加熱によって変性したり、カルバメート、および、生成したイソシアネート基含有アルコキシシランと反応しなければ、特に制限されない。好ましくは、溶媒は、カルバメートおよびイソシアネート基含有アルコキシシランよりも高沸点である。

【0042】

10

20

30

40

50

溶媒は、例えば、芳香族炭化水素である。市販品として入手可能な芳香族炭化水素系の溶媒としては、例えば、パーレルプロセス油 B - 0 1 (沸点: 1 7 6)、パーレルプロセス油 B - 0 3 (沸点: 2 8 0)、パーレルプロセス油 B - 0 4 A B (沸点: 2 9 4)、パーレルプロセス油 B - 0 5 (沸点: 3 0 2)、パーレルプロセス油 B - 2 7 (沸点: 3 8 0)、パーレルプロセス油 B - 2 8 A N (沸点: 4 3 0)、パーレルプロセス油 B - 3 0 (沸点: 3 8 0)などのパーレルプロセス油 B シリーズ (松村石油社製)、例えば、パーレルサーム 2 0 0 (沸点: 3 8 2)、パーレルサーム 3 0 0 (沸点: 3 4 4)、パーレルサーム 4 0 0 (沸点: 3 9 0)、パーレルサーム 1 H (沸点: 2 1 5)、パーレルサーム 2 H (沸点: 2 9 4)、パーレルサーム 3 5 0 (沸点: 3 0 2)、パーレルサーム 4 7 0 (沸点: 3 1 0)、パーレルサーム P A (沸点: 1 7 6)、パーレルサーム 3 3 0 (沸点: 2 5 7)、パーレルサーム 4 3 0 (沸点: 2 9 1)などのパーレルサームシリーズ (松村石油社製)、例えば、NeoSK-OIL 1 4 0 0 (沸点: 3 9 1)、NeoSK-OIL 1 3 0 0 (沸点: 2 9 1)、NeoSK-OIL 3 3 0 (沸点: 3 3 1)、NeoSK-OIL 1 7 0 (沸点: 1 7 6)、NeoSK-OIL 2 4 0 (沸点: 2 4 4)などのNeoSKシリーズ (綜研テクニクス社製)、例えば、KSK-OIL 2 6 0 (沸点: 2 6 6)、KSK-OIL 2 8 0 (沸点: 3 0 3)などのKSKシリーズ (綜研テクニクス社製)などが挙げられる。

【0043】

なお、熱分解・蒸留工程 (S 2) は、反応工程 (S 1) に引き続いて実行されてもよい。この場合、上記した反応工程 (S 1) は、熱分解・蒸留工程 (S 2) での使用が予定される容器 2 で実行されてもよい。また、熱分解・蒸留工程 (S 2) は、反応工程 (S 1) とは独立して実行されてもよい。この場合、混合物は、反応工程 (S 1) で用いられた容器 2 から別の容器に移し替えて一時的に貯蔵され、その後、熱分解・蒸留工程 (S 2) に供されてもよい。

【0044】

具体的には、熱分解・蒸留工程 (S 2) では、系内を減圧しつつ、まず、混合物を第 1 の温度で加熱する。

【0045】

系内の気圧は、例えば、5 0 k P a 以下、好ましくは、1 5 k P a 以下であり、例えば、1 k P a 以上、好ましくは、5 k P a 以上である。

【0046】

第 1 の温度は、混合物から、アルコール、および、未反応のジアルキルカーボネートを蒸発させることができる温度である。第 1 の温度は、系内の気圧によって変動するが、例えば、8 0 以上、好ましくは、1 5 0 以上、例えば、2 1 0 以下、好ましくは、2 0 0 以下である。

【0047】

混合物を第 1 の温度で加熱することにより、図 3 に示すように、混合物から第 1 の留分が留去される (S 1 1)。なお、第 1 の留分は、アルコール、および、未反応のジアルキルカーボネートを含有し、イソシアネート基含有アルコキシシラン、および、後述する環状副生成物を含有しない。

【0048】

次に、熱分解・蒸留工程 (S 2) では、引き続き系内を減圧しつつ、第 1 の留分が留去された後の混合物を、第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で加熱する。

【0049】

第 2 の温度は、混合物中のカルバメートを熱分解できる温度であり、かつ、カルバメートが熱分解することにより得られるイソシアネート基含有アルコキシシランを蒸発させることができる温度である。第 2 の温度は、系内の気圧によって変動するが、例えば、1 7 0 以上、好ましくは、2 2 0 以上、例えば、2 6 0 以下、好ましくは、2 5 0 以下である。

【0050】

混合物を第2の温度で加熱することにより、下記の化学反応式(2)で示すように、カルバメートが熱分解して、イソシアネート基含有アルコキシシランが生成する。

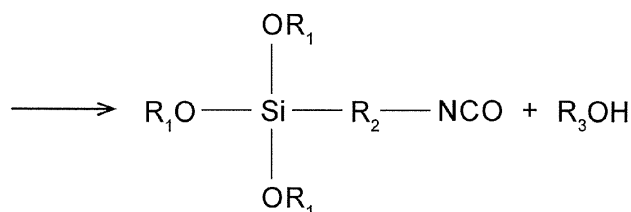
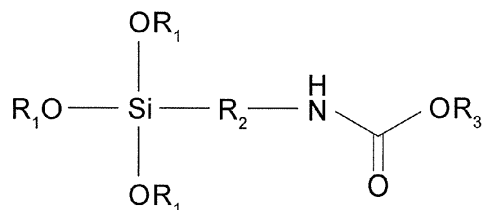
【0051】

化学反応式(2)：

【0052】

【化3】

【化3】



【0053】

(式中、 R_1 および R_3 は、アルキル基を示し、 R_2 は、アルキレン基を示す。)

化学反応式(2)において、 R_1 は、化学反応式(1)の R_1 と同じであり、 R_2 は、化学反応式(1)の R_2 と同じであり、 R_3 は、化学反応式(1)の R_3 と同じである。

【0054】

生成するイソシアネート基含有アルコキシシランは、アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリメトキシシランであり、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネートである場合、3-イソシアナトメチルトリメトキシシランである。また、生成するイソシアネート基含有アルコキシシランは、アミノ基含有アルコキシシランが3-アミノプロピルトリエトキシシランであり、ジアルキルカーボネートがジエチルカーボネートである場合、3-イソシアナトエチルトリエトキシシランである。

【0055】

また、混合物を第2の温度で加熱することにより、下記の化学反応式(3)で示すように、環状副生成物が副生する。

【0056】

化学反応式(3)：

【0057】

10

20

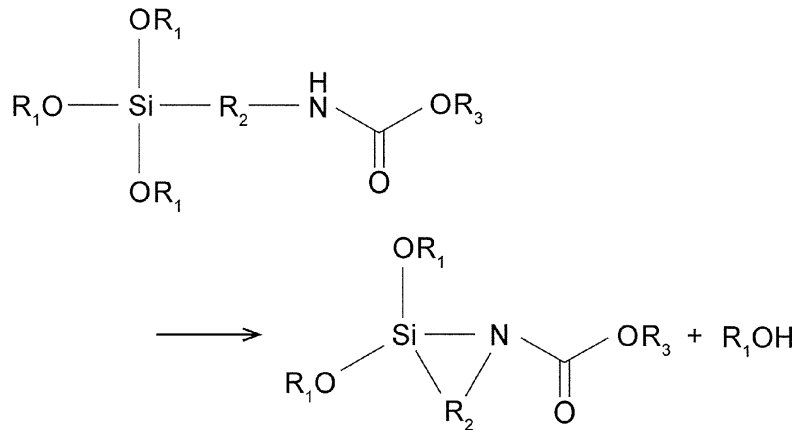
30

40

50

【化 4】

【化 4】



10

【 0 0 5 8 】

20

(式中、 R_1 および R_3 は、アルキル基を示し、 R_2 は、アルキレン基を示す。)

化学反応式(3)において、 R_1 は、化学反応式(1)の R_1 と同じであり、 R_2 は、化学反応式(1)の R_2 と同じであり、 R_3 は、化学反応式(1)の R_3 と同じである。

【 0 0 5 9 】

また、混合物を第2の温度で加熱することにより、上記の化学反応式(2)、および、上記の化学反応式(3)で示すように、アルコールが副生する。

【 0 0 6 0 】

そして、熱分解・蒸留工程(S2)では、混合物を第2の温度で加熱することにより、イソシアネート基含有アルコキシシランを含有する第2の留分(S13)と、第2の留分よりも前に留出する初留分(S12)と、第2の留分よりも後に留出する後留分(S14)とが得られる。初留分および後留分が、第3の留分である。つまり、熱分解・蒸留工程(S2)では、混合物を加熱することにより、第1の留分と、第2の留分と、第3の留分とが得られる。

30

【 0 0 6 1 】

第2の留分は、イソシアネート基含有アルコキシシランを99.0質量%以上含有する。第2の留分は、第1タンク5(図2参照)に貯蔵される。

【 0 0 6 2 】

なお、第2の留分には、例えば、p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミドなどのスルホンアミドを配合してもよい。第2の留分にスルホンアミドを配合することにより、特に、イソシアネート基含有アルコキシシランが3-イソシアナトメチルトリメトキシシランである場合に、イソシアネート基含有アルコキシシランの貯蔵安定性を向上させることができる。

40

【 0 0 6 3 】

スルホンアミドの配合割合は、第2の留分中に、例えば、200ppm以上、好ましくは、500ppm以上であり、例えば、1000ppm以下である。

【 0 0 6 4 】

第3の留分(初留分および後留分)は、環状副生成物を0.1質量%以上含有する。

【 0 0 6 5 】

また、初留分は、イソシアネート基含有アルコキシシランを、例えば、95質量%以上、99質量%未満、含有する。後留分は、イソシアネート基含有アルコキシシランを、例

50

えば、90質量%以上、99質量%未満、含有する。

【0066】

なお、第3の留分（初留分および後留分）は、さらに、熱分解・蒸留工程（S2）で副生したアルコールなどの軽沸分や、未反応のカルバメートを含有してもよい。初留分は、軽沸分を、例えば、0.1質量%以上、3.0質量%以下、未反応のカルバメートを、例えば、0.1質量%以上、3.0質量%以下、含有する。

【0067】

第3の留分は、第2タンク6（図2参照）に貯蔵される。

【0068】

（3）混合工程

次に、図1に示すように、今回の熱分解・蒸留工程（S2）で得られ、第2タンク6に貯蔵された第3の留分は、混合工程（S4）において、次回以降の熱分解・蒸留工程（S2）に供される混合物に混合される。

【0069】

詳しくは、今回回収された第3の留分がある場合、次回以降の熱分解・蒸留工程（S2）では、第3の留分を混合物に混合するか否か判断し（S3）、第3の留分を混合物に混合すると判断した場合（S3：YES）に、第3の留分を、混合物に混合する（S4）。

【0070】

なお、第3の留分を混合物に混合するか否かの判断基準は、適宜設定できる。例えば、今回回収された第3の留分の全量を次回の混合物に混合することにしてもよい。また、今回以前から溜めておいた第3の留分が所定量以上となった場合に、溜まった第3の留分のうちの一定量を次回の混合物に混合することにしてもよい。

【0071】

第3の留分を混合物に混合することにより、第3の留分中の環状副生成物と混合物中のアルコールとが反応し、カルバメートが生成する（上記化学反応式（3）の逆反応）。生成したカルバメートは、熱分解・蒸留工程（S2）に供される。

【0072】

3. 効果

このイソシアネート基含有アルコキシシランの製造方法によれば、図1および図3に示すように、熱分解・蒸留工程（S2）において、カルバメートとアルコールとの混合物を加熱し、蒸留することにより、カルバメートを熱分解し、得られたイソシアネート基含有アルコキシシランを精製する。

【0073】

これにより、イソシアネート基含有アルコキシシランを含有する第2の留分（S13）から、アルコールを含有する第1の留分（S11）、および、環状副生成物を含む第3の留分（S12、S14）を分離することができる。

【0074】

そのため、カルバメートとアルコールとの混合物を加熱し、蒸留するという簡単な工程で、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを得ることができる。

【0075】

また、図1に示すように、環状副生成物を含む第3の留分を、反応工程で得られた混合物に混合する（S3：YES、S4）ことにより、混合物中のアルコールを環状副生成物に反応させて、環状副生成物をカルバメートに戻すことができる（上記化学反応式（3）の逆反応）。

【0076】

これにより、環状副生成物から戻ったカルバメートから、イソシアネート基含有アルコキシシランをさらに製造することができる（S2）。

【0077】

そのため、イソシアネート基含有アルコキシシランの純度を高めつつ、環状副生成物を再利用して、イソシアネート基含有アルコキシシランの収率を高めることができる。

10

20

30

40

50

【0078】

総括すると、高純度のイソシアネート基含有アルコキシシランを、製造工程および収率の両方の観点から、効率よく得ることができる。

【0079】

4. 変形例

上記した実施形態では、バッチ式の蒸留器を用いて熱分解・蒸留工程(S2)を実行しているが、図4に示すように、連続式の蒸留器10を用いて実行することもできる。

【0080】

連続式の蒸留器10は、複数の蒸留塔11、12、13、14を備える。蒸留塔11は、混合液からアルコールを留去する。蒸留塔12は、混合液から、未反応のジアルキルカーボネートを留去する。蒸留塔13は、混合液を加熱することにより、カルバメートを熱分解し、得られたイソシアネート基含有アルコキシシランと、副生したアルコールとを分留する。蒸留塔14は、環状副生成物と、残存しているカルバメートとを、溶媒から留去する。蒸留塔14によって留去された環状副生成物およびカルバメートは、混合工程(S4、図1参照)において混合液と混合されて、再度、蒸留器11に供給される。

10

【0081】

変形例でも、上記した実施形態と同様の効果を得ることができる。

【実施例】

【0082】

次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合(含有割合)、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合(含有割合)、物性値、パラメータなど該当記載の上限值(「以下」、「未満」として定義されている数値)または下限値(「以上」、「超過」として定義されている数値)に代替することができる。

20

【0083】

<ガスクロマトグラフィー測定条件>

各実施例および比較例におけるガスクロマトグラフィーは、以下の測定条件で実施した。

【0084】

装置：Agilent 7890B GC システム、アジレント・テクノロジー社製
 カラム：VF-5ms(内径：0.25mm、長さ：30m、膜厚：0.25μm)、アジレント・テクノロジー社製
 キャリアガス：ヘリウムガス
 キャリアガス流量：1.2ml/分
 ディテクター：水素炎イオン検出器(FID)
 インジェクション温度：200
 カラム温度：100(1分)-100/分-280(6分)
 ディテクター温度：280

30

<実施例1>

3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランを合成した。以下詳しく説明する。

40

【0085】

(1) 1回目の反応工程

温度計、攪拌装置、窒素導入管および冷却管が装着された1Lの反応器において、窒素雰囲気下、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業社製)584.0質量部と、ジエチルカーボネート(三井化学ファイン社製)405.0質量部とを混合した。

【0086】

次に、3-アミノプロピルトリエトキシシランとジエチルカーボネートとの混合液に、触媒としてナトリウムエトキシドのエタノール溶液(濃度：20質量%、和光純薬工業社製)を8.97質量部添加し、反応温度80で6時間反応させて、N-[3-(トリエ

50

トキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチルとエタノールとを含有する混合液を得た。塩酸で滴定することにより求めた転化率は、99.9モル%であった。つまり、3-アミノプロピルトリエトキシシランのほぼ全量(99.9モル%)が、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチルに転化していた。

【0087】

次に、得られた混合液を、40℃まで冷却した後、85%りん酸(和光純薬工業社製)を2.65質量部加えて中和した。中和後のpHは7.5であった。

【0088】

中和後の混合液をガスクロマトグラフィー(面積百分率法)で分析したところ、混合液には、エタノール13.4質量%、ジエチルカーボネート8.0質量%、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチル77.8質量%が含有されていた。

10

【0089】

(2)1回目の熱分解・蒸留工程

温度計、精留塔、還留頭、冷却器を装備した4つ口フラスコ(500ml)を反応器として用いた。冷却器には20℃の水を流した。

【0090】

フラスコに、1回目の反応工程で得られた混合液250質量部、NeoSK-OIL1400(綜研テクニクス社製)62.5質量部、および、ジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル社製、L-101)0.5質量部を仕込み、攪拌しながらフラスコをマントルヒーターで加熱し、200℃まで昇温して、エタノール、および、未反応のジエチルカーボネートを含む軽沸分(第1の留分)を留出させた。さらに、冷メタノールで冷却したコールドトラップを通して真空ポンプへ連結し、系内を10.7kPaに減圧して、軽沸分を留出させた。

20

【0091】

次いで、冷却器に90℃の温水を流し、245℃まで昇温をし、初留分(第3の留分)、主留分(第2の留分)、後留分(第3の留分)を留出させた。

【0092】

主留分は、126.3質量部得られた(収率77.3質量%)。主留分は、ガスクロマトグラフィー(面積百分率法)にて分析したところ、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランを99.4質量%含有していた。

30

【0093】

初留分は、9.7質量部得られた。初留分は、ガスクロマトグラフィー(面積百分率法)で分析したところ、軽沸分2.8質量%、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン95.7質量%、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチル1.3質量%、環状副生成物0.2質量%を含有していた。

【0094】

後留分は、8.5質量部得られた。後留分は、ガスクロマトグラフィー(面積百分率法)で分析したところ、軽沸分2.4質量%、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン92.5質量%、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチル2.2質量%、環状副生成物0.4質量%を含有していた。

40

【0095】

(3)混合工程

1回目の熱分解・蒸留工程で得られた初留分と後留分を、2回目の反応工程で得られた混合液に混合した。なお、2回目の反応工程は、1回目の反応工程と同様に実行された。

【0096】

ガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランおよび環状副生成物のピークが消失し、代わりに、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミン酸エチルのピークが増大していた。

【0097】

このことから、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランおよび環状副生成物は、

50

混合液中のエタノールと反応して、N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミン酸エチルに変化していることが分かる。

【 0 0 9 8 】

(4) 2 回目の熱分解・蒸留工程

混合工程で得られた混合液を仕込んだ以外は、1 回目の熱分解・蒸留工程と同様にして、2 回目の熱分解・蒸留工程を実行した。

【 0 0 9 9 】

主留分は、1 3 3 . 8 質量部得られた (収率 8 1 . 8 質量 %) 。主留分は、ガスクロマトグラフィー (面積百分率法) にて分析したところ、3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランを 9 9 . 3 質量 % 含有していた。

10

【 0 1 0 0 】

初留分は、9 . 5 質量部得られた。初留分は、ガスクロマトグラフィー (面積百分率法) で分析したところ、軽沸分 2 . 3 質量 % 、 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン 9 5 . 1 質量 % 、 N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミン酸エチル 1 . 6 質量 % 、環状副生成物 0 . 2 質量 % を含有していた。

【 0 1 0 1 】

後留分は、8 . 1 質量部得られた。後留分は、ガスクロマトグラフィー (面積百分率法) で分析したところ、軽沸分 2 . 1 質量 % 、 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン 9 4 . 2 質量 % 、 N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミン酸エチル 2 . 5 質量 % 、環状副生成物 0 . 4 質量 % を含有していた。

20

【 0 1 0 2 】

< 実施例 2 >

原料として、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製) を使用し、ジエチルカーボネートの代わりにジメチルカーボネート (三井化学ファイン社製) を使用し、反応工程における触媒としてナトリウムメトキドを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランを合成した。以下詳しく説明する。

【 0 1 0 3 】

(1) 1 回目の反応工程

温度計、攪拌装置、窒素導入管および冷却管が装着された 1 L の反応器において、窒素雰囲気下、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製) 6 0 0 . 9 質量部と、ジメチルカーボネート (三井化学ファイン社製) 3 9 2 . 6 質量部とを混合した。

30

【 0 1 0 4 】

次に、3 - アミノプロピルトリメトキシシランとジメチルカーボネートとの混合液に、触媒としてナトリウムメトキドのメタノール溶液 (濃度 : 2 8 重量 % 、和光純薬工業社製) を 4 . 5 2 質量部添加し、反応温度 6 0 で 6 時間反応させて、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] カルバミン酸メチルとメタノールとを含有する混合液を得た。塩酸で滴定することにより求めた転化率は、9 9 . 9 モル % であった。つまり、3 - アミノプロピルトリメトキシシランのほぼ全量 (9 9 . 9 モル %) が、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] カルバミン酸メチルに転化していた。

40

【 0 1 0 5 】

次に、得られた混合液を、4 0 まで冷却した後、8 5 % りん酸 (和光純薬工業社製) を 2 . 5 8 質量部加えて中和した。中和後の pH は 7 . 5 であった。

【 0 1 0 6 】

中和後の混合物をガスクロマトグラフィー (面積百分率法) で分析したところ、混合液には、メタノール 1 1 . 7 質量 % 、ジメチルカーボネート 5 . 0 質量 % 、 N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] カルバミン酸メチル 8 2 . 6 質量 % が含有されていた。

【 0 1 0 7 】

(2) 1 回目の熱分解・蒸留工程

温度計、精留塔、還留頭、冷却器を装備した 4 つ口フラスコ (5 0 0 m l) を反応器と

50

して用いた。冷却器には 20 の水を流した。

【0108】

フラスコに、1回目の反応工程で得られた反応混合液 360質量部、NeoSK-OIL 1400（綜研テクニックス社製）90質量部、および、ジブチル錫ジラウレート（東京ファインケミカル社製、L-101）0.72質量部を仕込み、攪拌しながらフラスコをマントルヒーターで加熱し、180まで昇温して、軽沸分（メタノールおよびジメチルカーボネート）を留出させた。さらに、冷メタノールで冷却したコールドトラップを通して真空ポンプへ連結し、系内を 8.7 kPa に減圧して、軽沸分を留出させた。

【0109】

次いで、冷却器に 80 の温水を流し、240まで昇温し、初留分、主留分、後留分を留出させた。

10

【0110】

主留分は、201.4質量部得られた（収率 81.2質量％）。主留分は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）にて分析したところ、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランを 99.8％含有していた。主留分には、安定剤として、p-トルエンスルホンアミドが、0.10質量部（500 ppm）添加された。

【0111】

初留分は、5.0質量部得られた。初留分は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）で分析したところ、軽沸分 0.8質量％、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン 95.7質量％、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチル 0.5質量％、環状副生成物 0.2質量％を含有していた。

20

【0112】

後留分は、10.0質量部得られた。後留分は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）で分析したところ、軽沸分 1.6質量％、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン 93.4質量％、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチル 1.9質量％、環状副生成物 0.5質量％を含有していた。

【0113】

（3）混合工程

1回目の熱分解・蒸留工程で得られた初留分と後留分を、2回目の反応工程で得られた混合液に混合した。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランおよび環状副生成物のピークが消失し、代わりに、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチルのピークが増大していた。

30

【0114】

このことから、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランおよび環状副生成物は、混合液中のメタノールと反応して、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチルに変化していることが分かる。

【0115】

（4）2回目の熱分解・蒸留工程

混合工程で得られた混合液を仕込んだ以外は、1回目の熱分解・蒸留工程と同様にして、2回目の熱分解・蒸留工程を実行した。

40

【0116】

主留分は、207.4質量部得られた。主留分は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）で分析したところ、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランを 99.3質量％含有していた（収率 83.7質量％）。

【0117】

初留分は、5.2質量部得られた。初留分は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）で分析したところ、軽沸分 0.9質量％、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン 96.7質量％、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチル 0.4質量％、環状副生成物 0.2質量％を含有していた。

【0118】

50

後留分は、9.8質量部得られた。後留分は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）で分析したところ、軽沸分1.7質量%、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン93.2質量%、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチル1.8質量%、環状副生成物0.5質量%を含有していた。

【0119】

<比較例>

初留分および後留分を回収せず、初留分および後留分を次の反応工程で得られた混合物に混合しなかった以外は、実施例1と同様にして、反応工程および熱分解・蒸留工程を実行した。以下、詳しく説明する。

【0120】

(1) 反応工程

実施例1の1回目の反応工程と同様にして、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]カルバミン酸メチルとメタノールとを含有する混合液を得た。

【0121】

(2) 熱分解・蒸留工程

実施例1の1回目の熱分解・蒸留工程と同様にして、軽沸分を留出させた後、冷却器に90の温水を流し、245まで昇温をして、全ての留出液（初留分、主留分および後留分）を採取した。

【0122】

留出液は、140.6質量部得られた。留出液は、ガスクロマトグラフィー（面積百分率法）にて分析したところ、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランを98.8質量%含有していた（収率86.1質量%）。

【符号の説明】

【0123】

- 1 バッチ式の蒸留器
- S 1 反応工程
- S 2 熱分解・蒸留工程

10

20

30

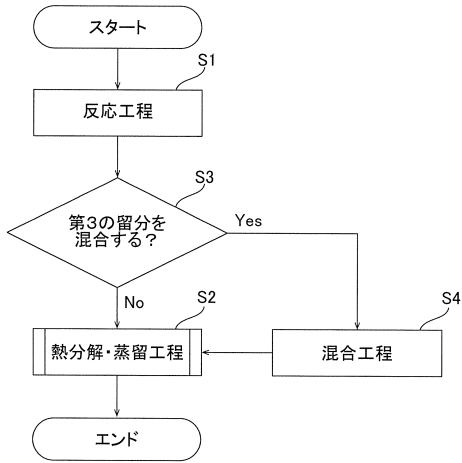
40

50

【図面】

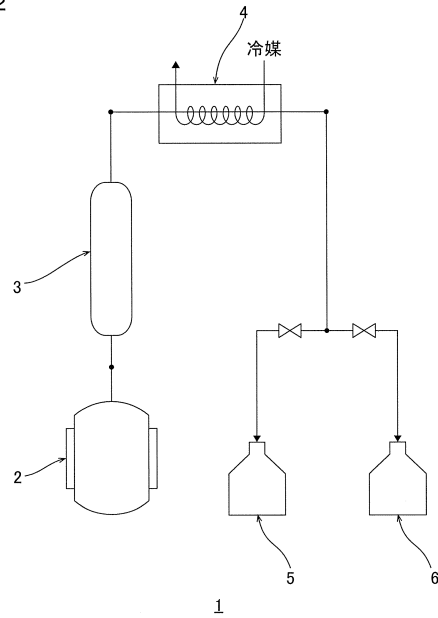
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2

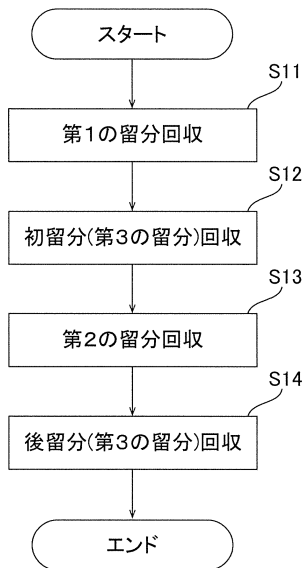


10

20

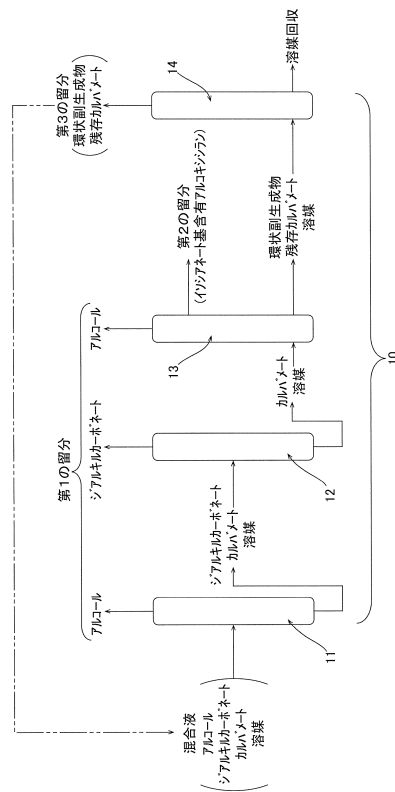
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



30

40

50

フロントページの続き

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 特開平10-036378(JP,A)
特開平10-287685(JP,A)
特開平10-001486(JP,A)
特表2018-501206(JP,A)
特表2017-525673(JP,A)
中国特許出願公開第1631893(CN,A)
特開2000-178286(JP,A)
特開平07-258273(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07F 7/00 - 7/30
Caplus/REGISTRY(STN)