

有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発／有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査

成果報告会資料

2019年5月27日

三菱ケミカルリサーチ
坂本 宗寛

調査の背景と目的

【背景】

- ・Si金属を経由しない有機ケイ素製造プロセス技術が確立できれば、従来法より経済性の高い省エネルギーの製造プロセスが実現し、我が国の産業競争力は格段に高まると考えられる。
- ・ヒドロシリル化に用いる白金触媒は、使用量が微量ではあるものの、高価、供給不安、用途によっては回収が困難、残存により製品性能が低下する等の問題があり、これを代替する触媒の開発が求められている。
- ・シリコーンは、安定性、耐候・耐熱性、透明性といった特性から、広い産業分野で使用されているが、さらに性能を向上させることが求められている。
- ・特定の構造を有する有機ケイ素部材は、その製造工程で大量の無機物が排出され、環境面・コスト面で問題があるため、このような問題の無い製造プロセスが求められている。

【目的】

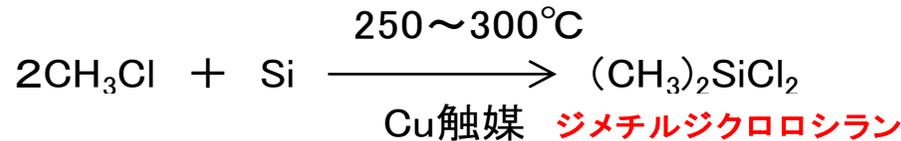
(1)有機ケイ素に関する技術動向調査、並びに(2)有機ケイ素部材に関する市場動向調査を行うとともに、ユーザーが必要とする高機能有機ケイ素部材の種類とその開発の方向性を調査し、その結果を平成26年度からNEDOで実施している「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」に活用することを目的とする。

シリコンモノマーの製造方法(1)

①2官能性

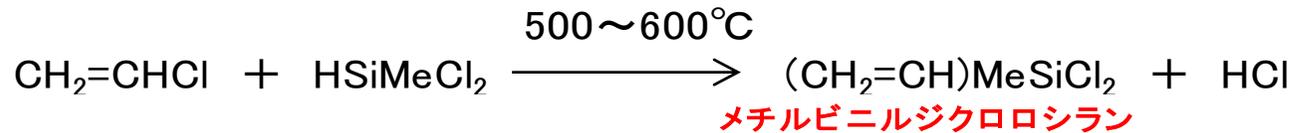
★ジメチルジクロロシラン

(直接法:1941年 Rochow発見による工業的製法)

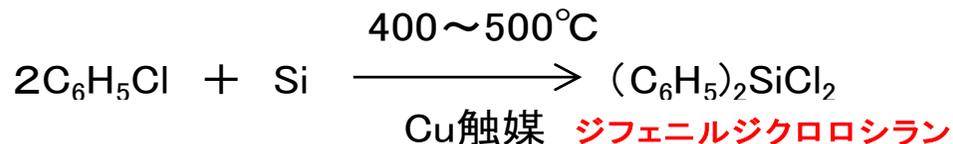


★メチルビニルジクロロシラン

(脱塩酸法:H-Si-Cl結合をもつクロロシランは、ハロゲン化炭化水素と高温に加熱すると容易に脱塩酸)



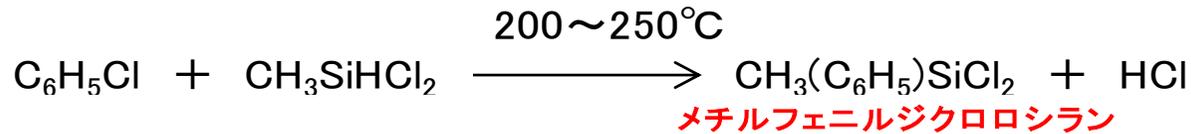
★ジフェニルジクロロシラン(直接法:1941年 Rochow発見による工業的製法)



シリコーンモノマーの製造方法(2)

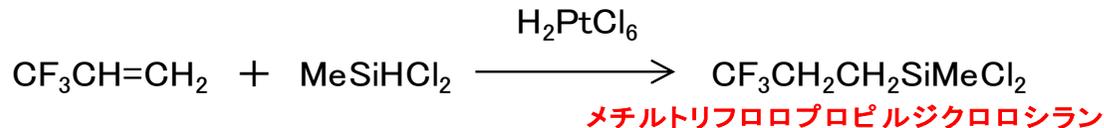
★メチルフェニルジクロロシラン

(脱塩酸法: H-Si-Cl結合をもつクロロシランはハロゲン化炭化水素と高温に加熱すると容易に脱塩酸)



★メチルトリフロロプロピルジクロロシラン

(付加反応法: Si-H結合を持つシランとオレフィン類の付加反応は、加圧、高温下でも進行するが、一般には触媒が用いられ製造される。触媒は白金触媒が反応性に優れ、オレフィンの重合反応による副生物も少ない。)

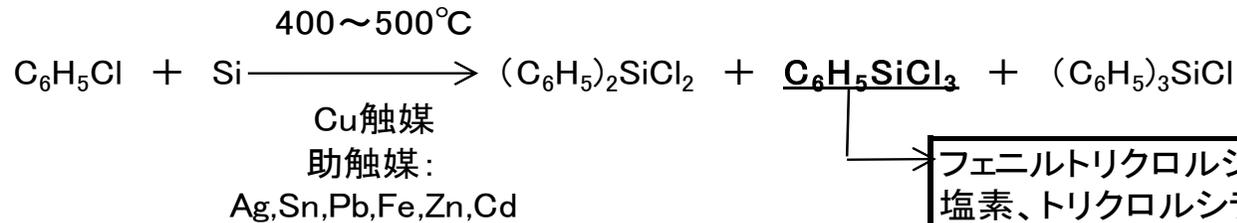


シリコンモノマーの製造方法(3)

②3官能性

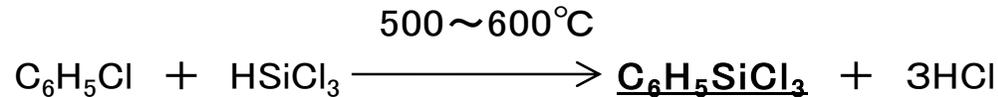
★フェニルトリクロロシラン

(直接法: 1941年 Rochow発見による工業的製法)

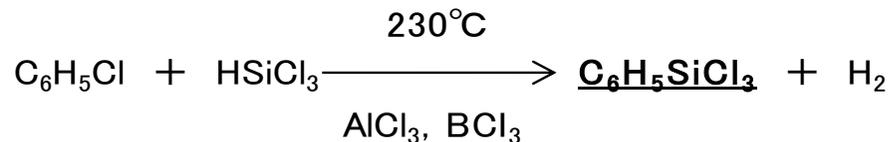


フェニルトリクロロシランの増収のため塩酸、塩素、トリクロロシラン、四塩化ケイ素を混入する場合有。

(脱塩酸法)



(Friedel-Crafts法)

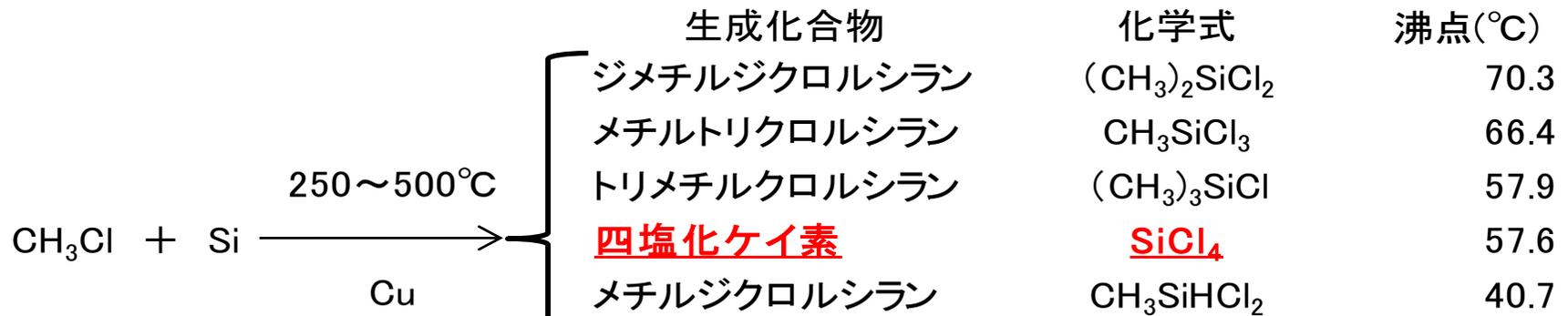


シリコンモノマーの製造方法(4)

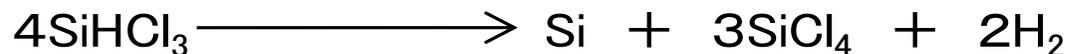
③4官能性

★四塩化ケイ素

(直接法: 1941年 Rochow発見による工業的製法)

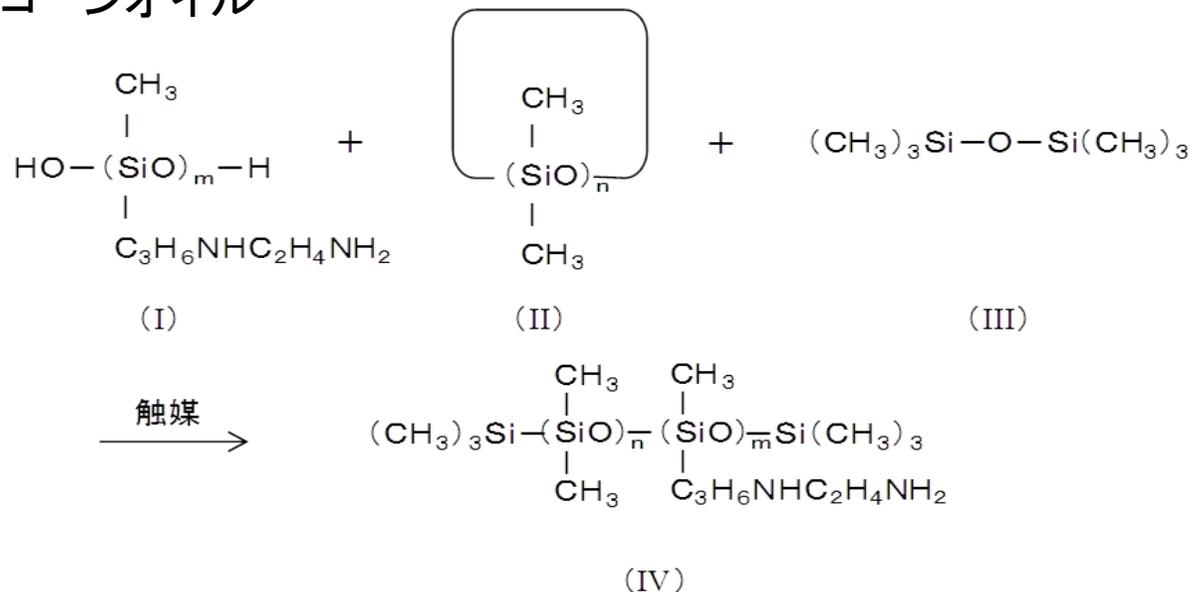


(多結晶シリコン生成における副反応(SiHCl_3 の熱分解反応)生成物として)

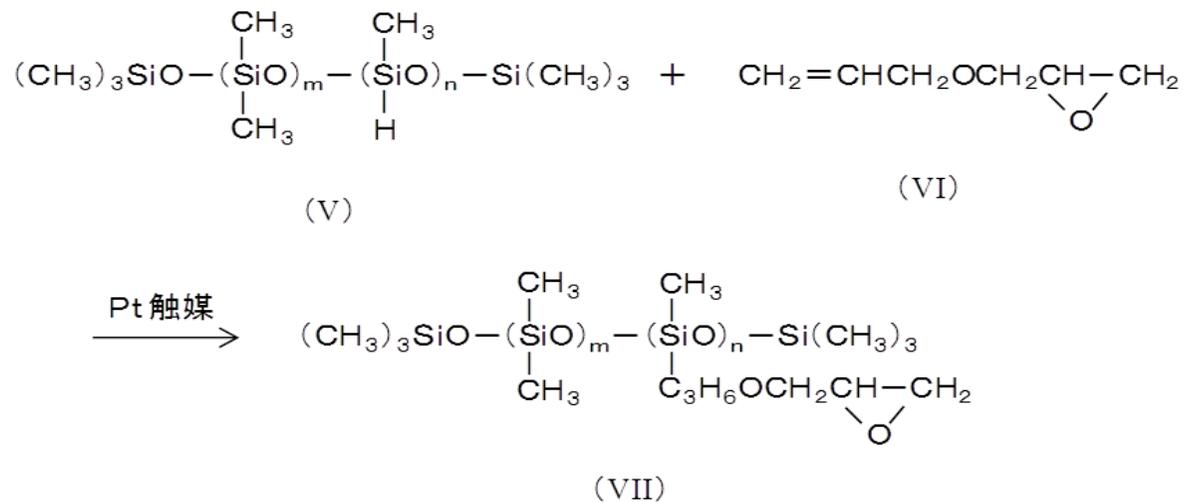


シリコンオイルの製造方法(1)

①アミノ変性シリコンオイル

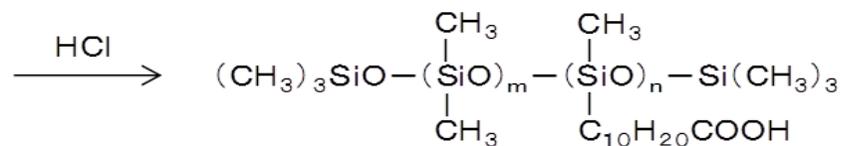
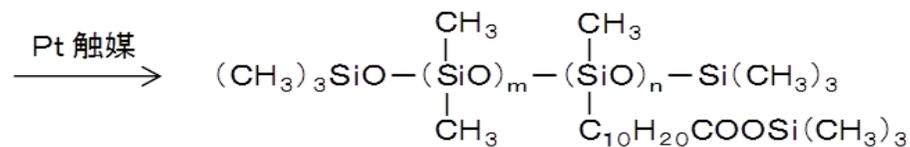
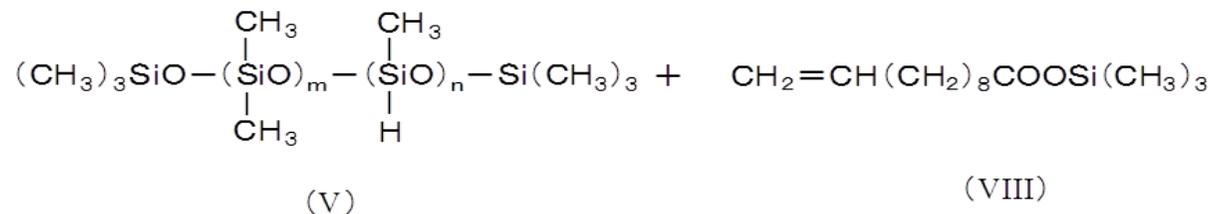


②エポキシ変性シリコンオイル



シリコンオイルの製造方法(2)

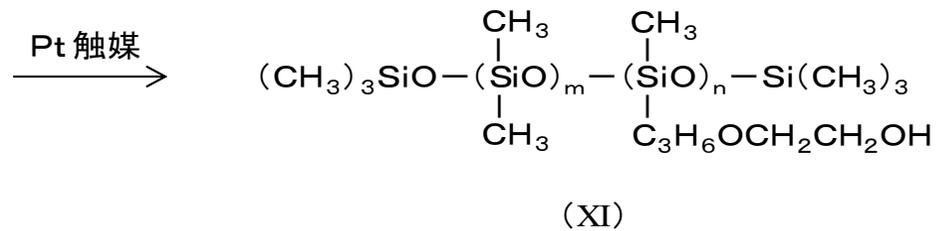
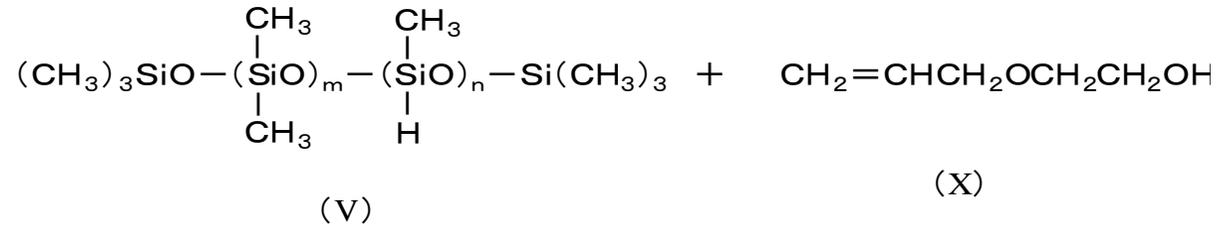
③カルボン酸変性シリコンオイル



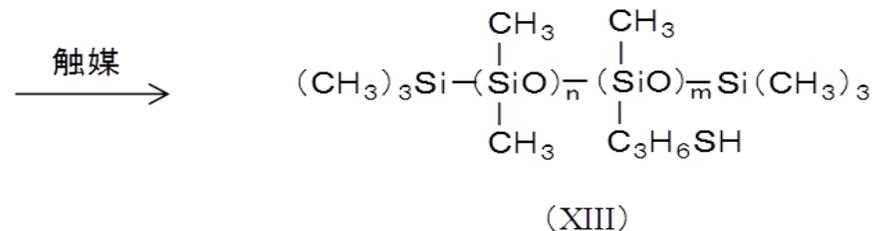
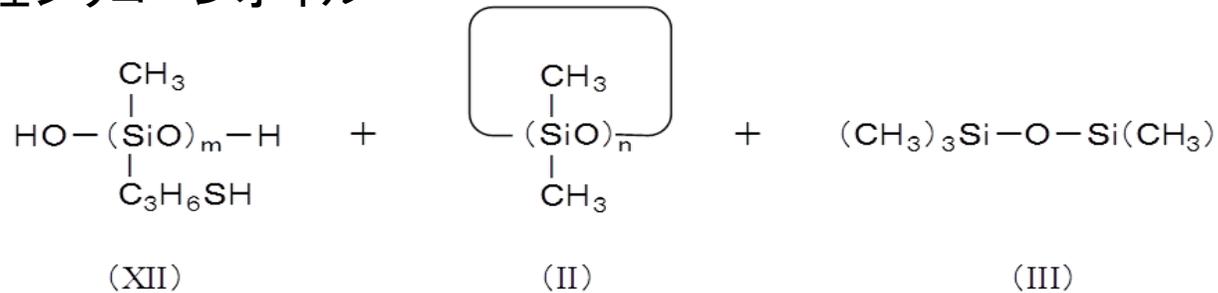
(IX)

シリコンオイルの製造方法(3)

④アルコール変性シリコンオイル

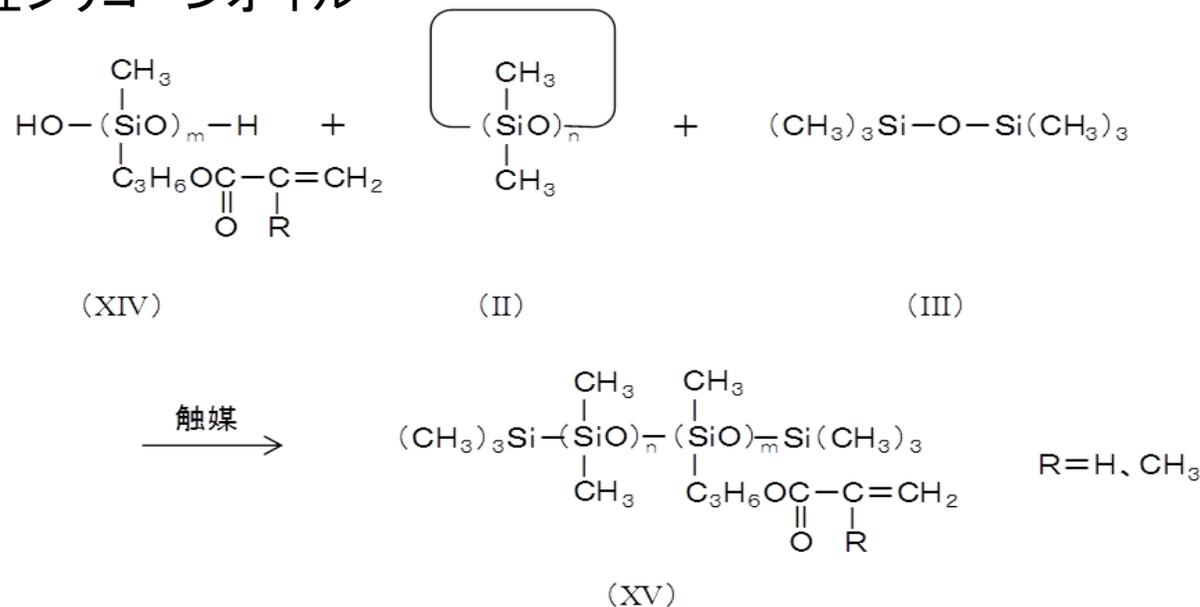


⑤メルカプト変性シリコンオイル

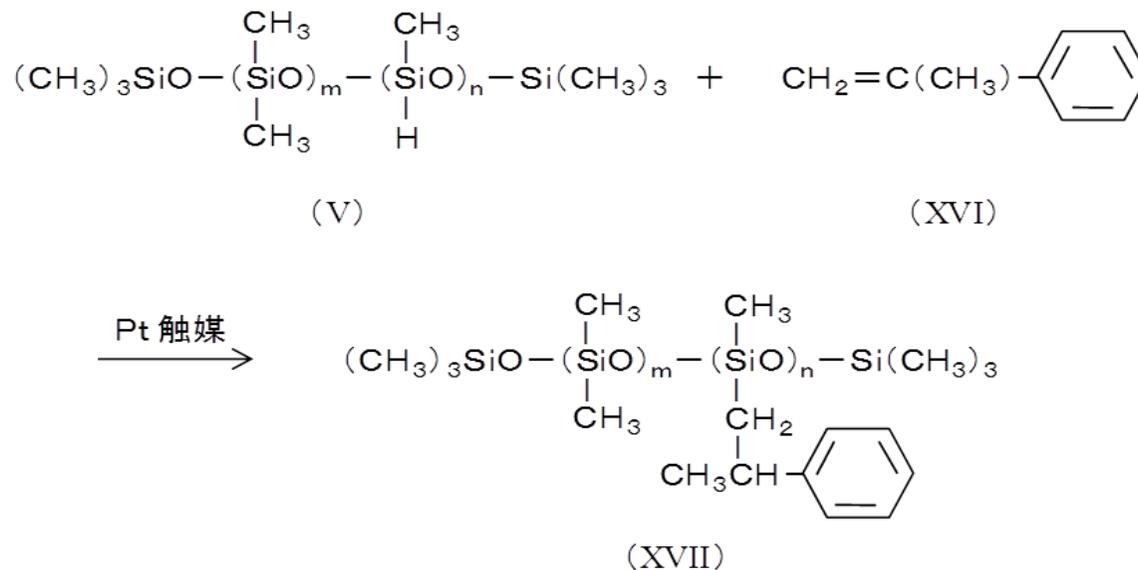


シリコンオイルの製造方法(4)

⑥メタクリル変性シリコンオイル

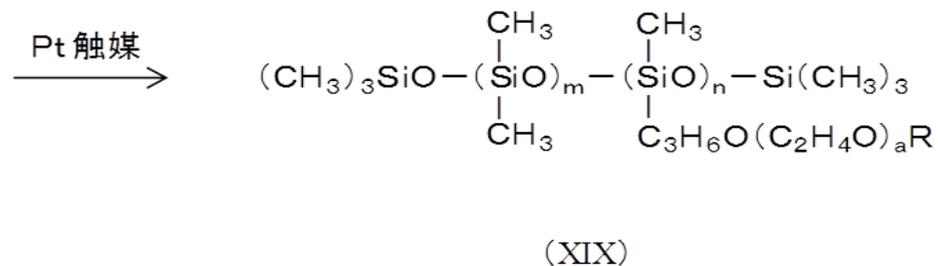
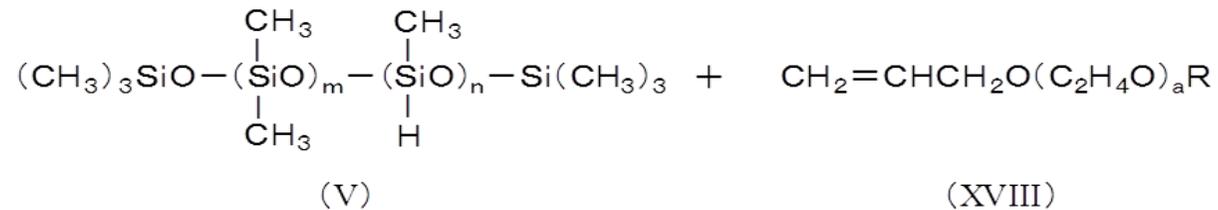


⑦アラルキル変性シリコンオイル



シリコンオイルの製造方法(5)

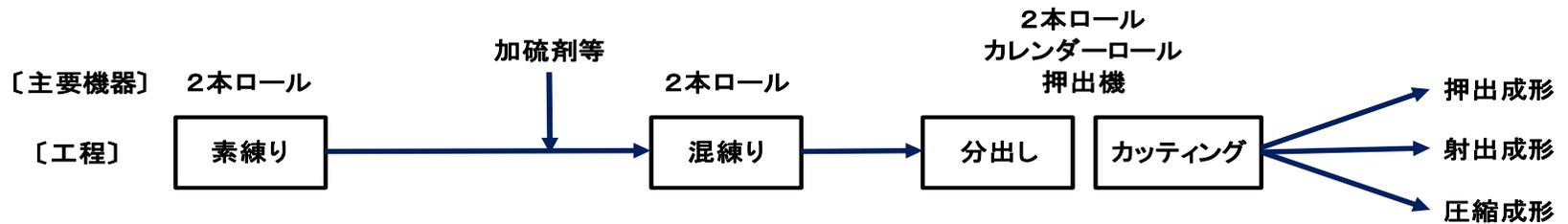
⑧ポリエーテル変性シリコンオイル



シリコーンゴムの製造方法(1)

ミラブル型シリコーンゴム(HCR)と液状シリコーンゴム(LIM)の成形法の差異

<ミラブル型シリコーンゴム(HCR)>

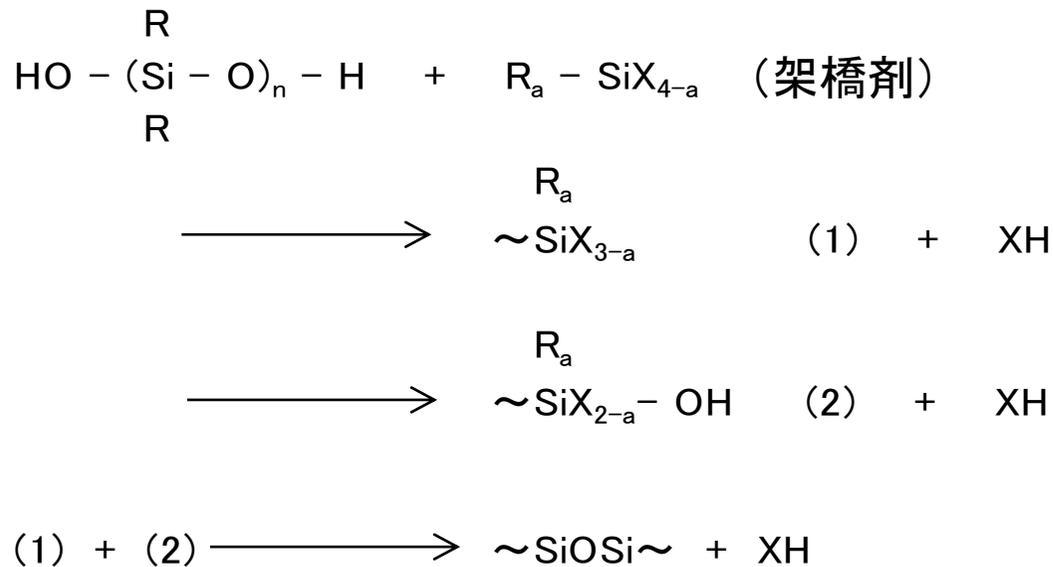


<液状シリコーンゴム(LIM)>



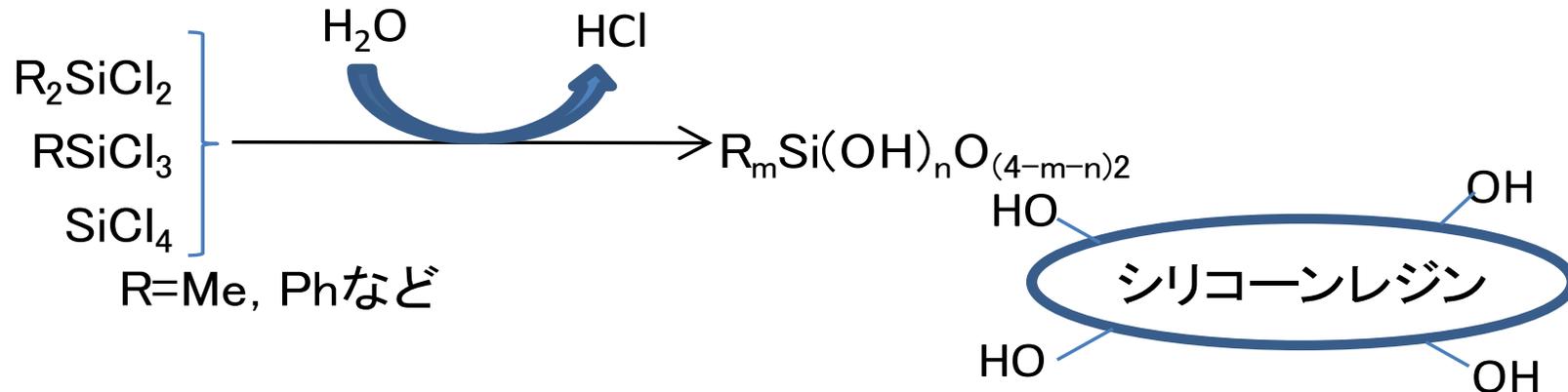
シリコーンゴムの製造方法(2)

RTV (Room Temperature Vulcanization) タイプのシリコーンゴムは、HTVと異なり、室温で硬化するシリコーンゴムである。製品形態から1液型と2液型に分類されるが、両タイプとも基本的な硬化機構は、架橋剤による縮合架橋である(下図参照)。架橋剤の構造によって副生物質が変わるので、この副生物質によりアセトンタイプ、アルコールタイプ、オキシムタイプ等に分類される。

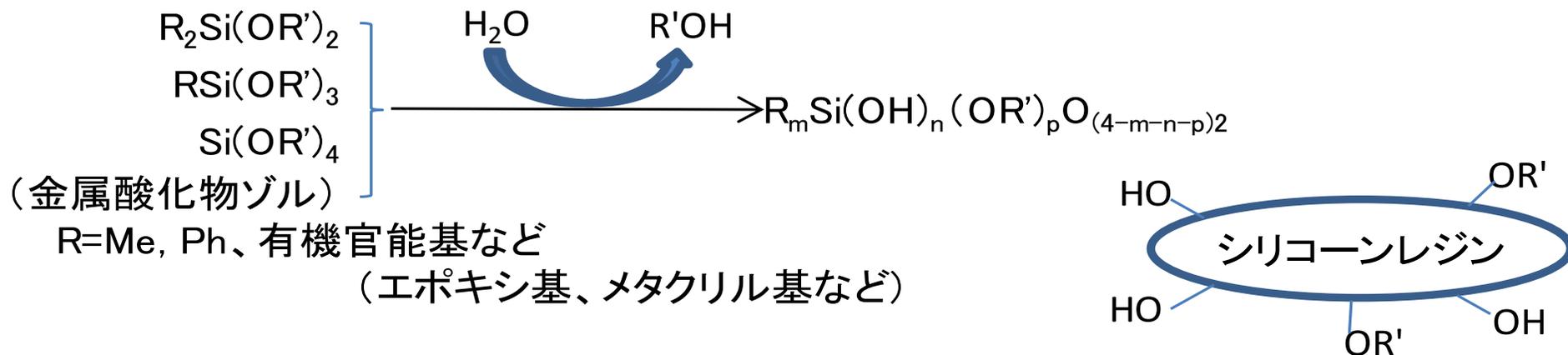


シリコーンレジン

① クロロシラン法



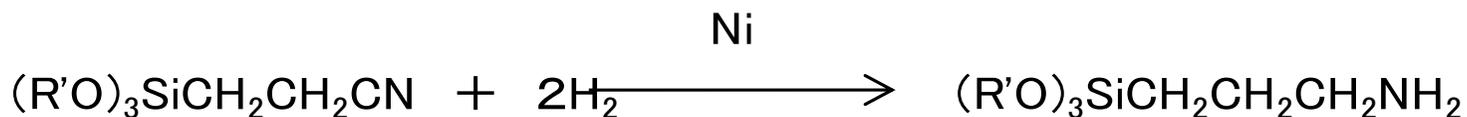
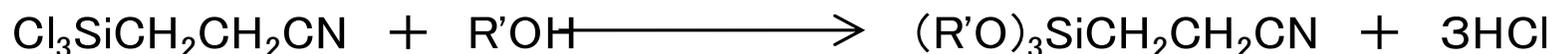
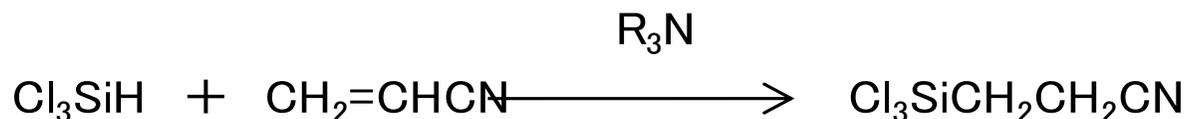
② アルコキシシラン法 (ゾルーゲル法)



シランカップリング剤の製造方法(1)

①アミノシラン

工業的には、トリクロロシランとアクリロニトリルから得られたβ-シアノエチルトリクロロシランをアルコキシ体とした後、水素添加し製造されている。

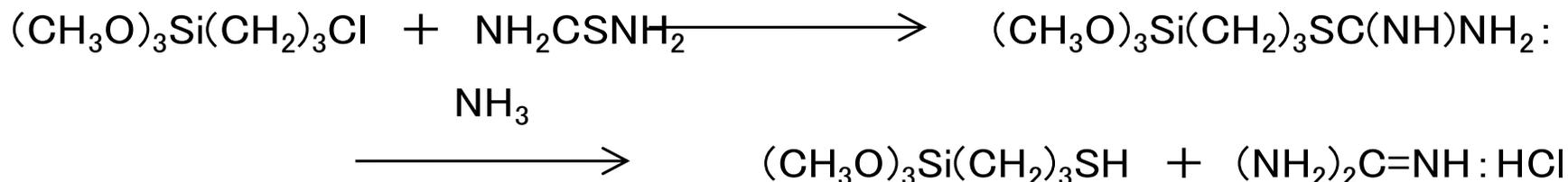


シランカップリング剤の製造方法(2)

②メルカプトシラン

工業的には、クロロプロピルトリアルコキシシランとチオ尿素との反応物であるイソチウロニウム塩をアミンで中和する方法(i)や、クロロプロピルトリアルコキシシランと水硫化ナトリウムとの脱塩反応(ii)により合成される。

(i)クロロプロピルトリアルコキシシランとチオ尿素との反応物であるイソチウロニウム塩をアミンで中和する方法



(ii)クロロプロピルトリアルコキシシランと水硫化ナトリウムとの脱塩反応

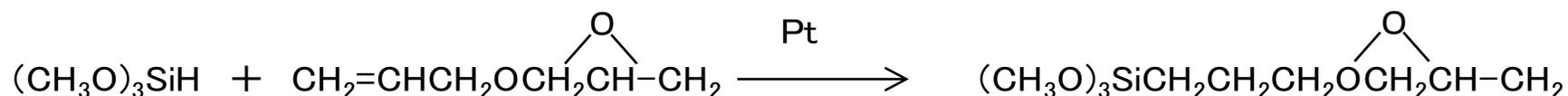


シランカップリング剤の製造方法(3)

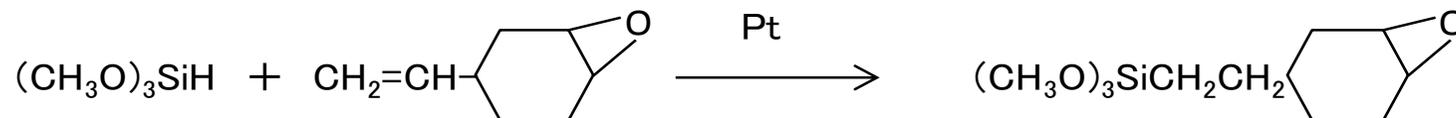
③エポキシシラン

エポキシシランは、トリアルコキシシランと、1-アリルオキシ-2, 3-エポキシプロパン、または、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンをヒドロシリル化反応することにより得られる。

(i) トリアルコキシシランと、1-アリルオキシ-2, 3-エポキシプロパンのヒドロシリル化反応



(ii) トリアルコキシシランと、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンのヒドロシリル化反応

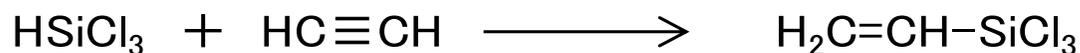


シランカップリング剤の製造方法(4)

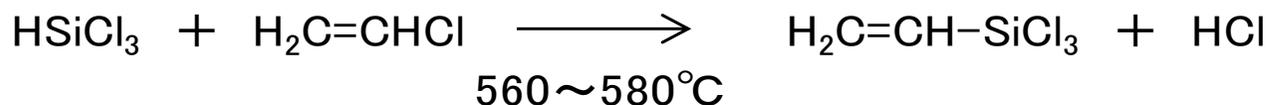
④不飽和基含有シラン(ビニル、(メタ)アクリル)

(i) ビニルトリクロロシラン

ヒドロシリル化



高温脱塩酸反応



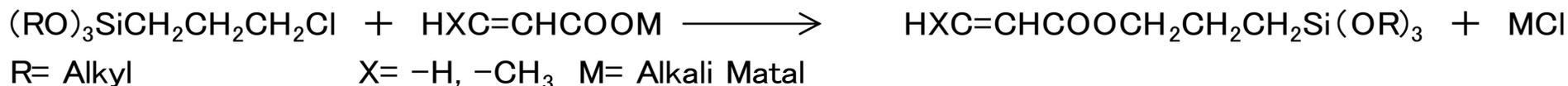
アクセプターとしてケイ素を反応系に共存させると95%の高収率でビニルシランが得られる

(ii) (メタ)アクリルシラン

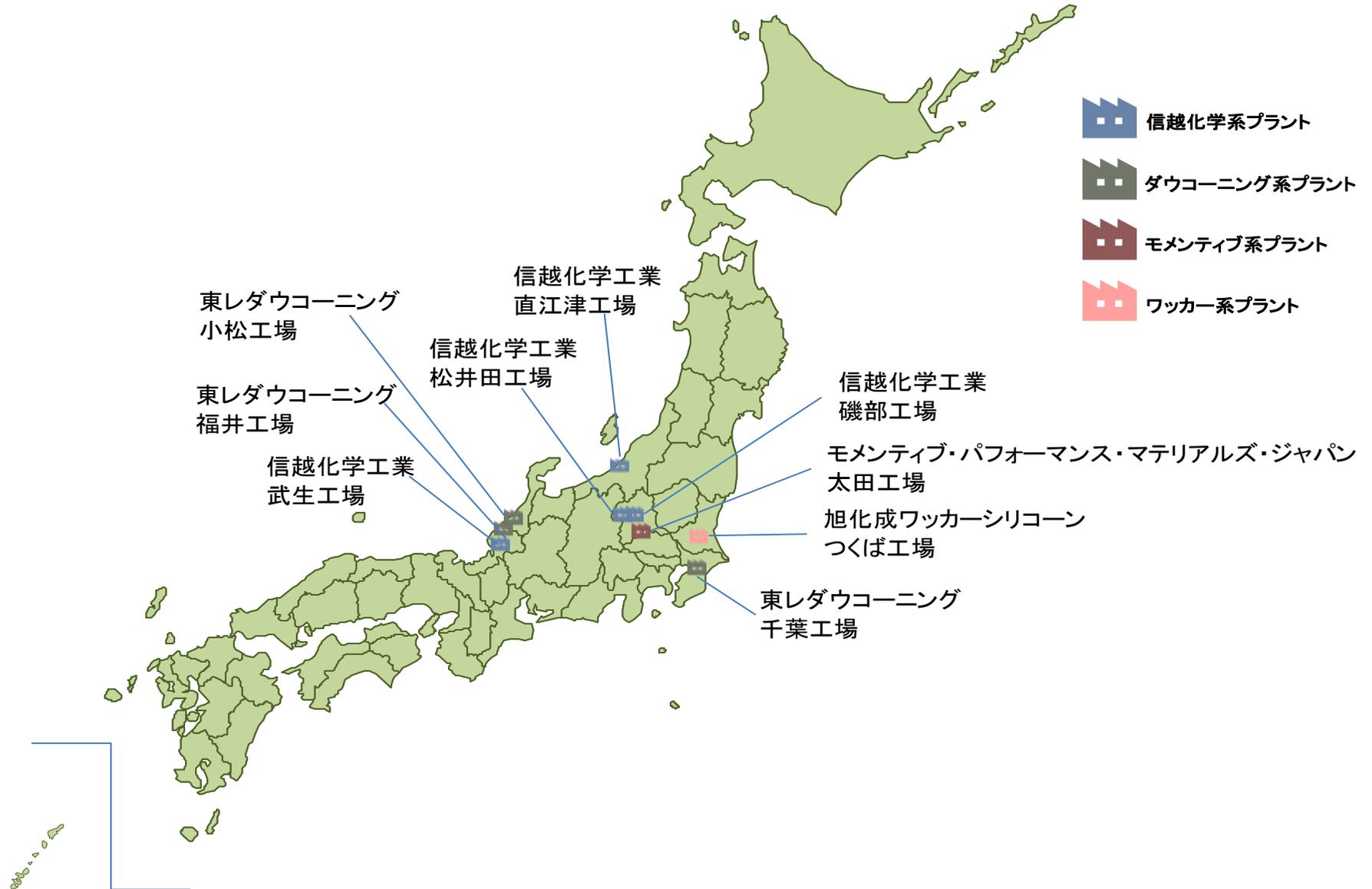
ヒドロシリル化



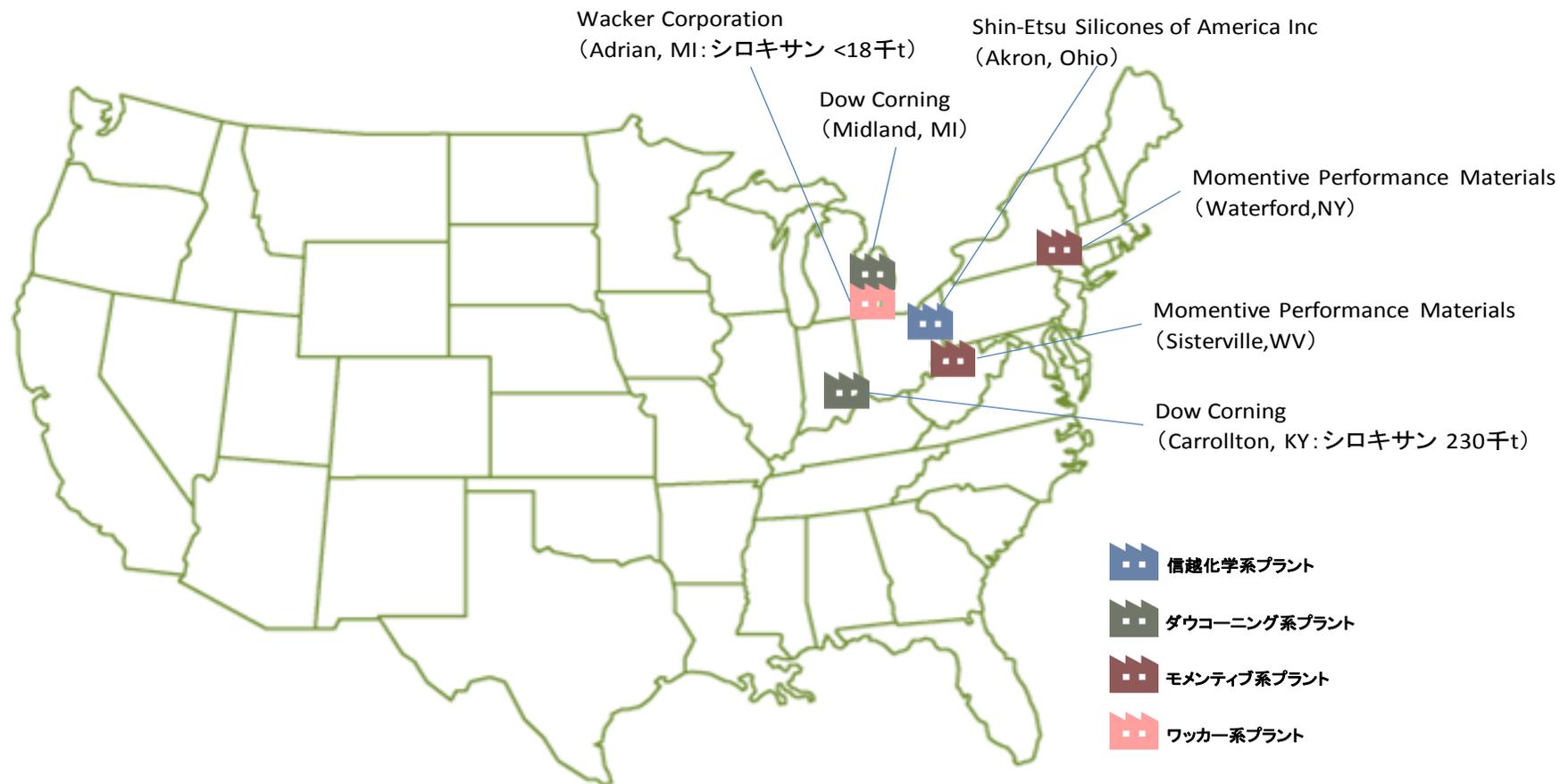
脱塩反応



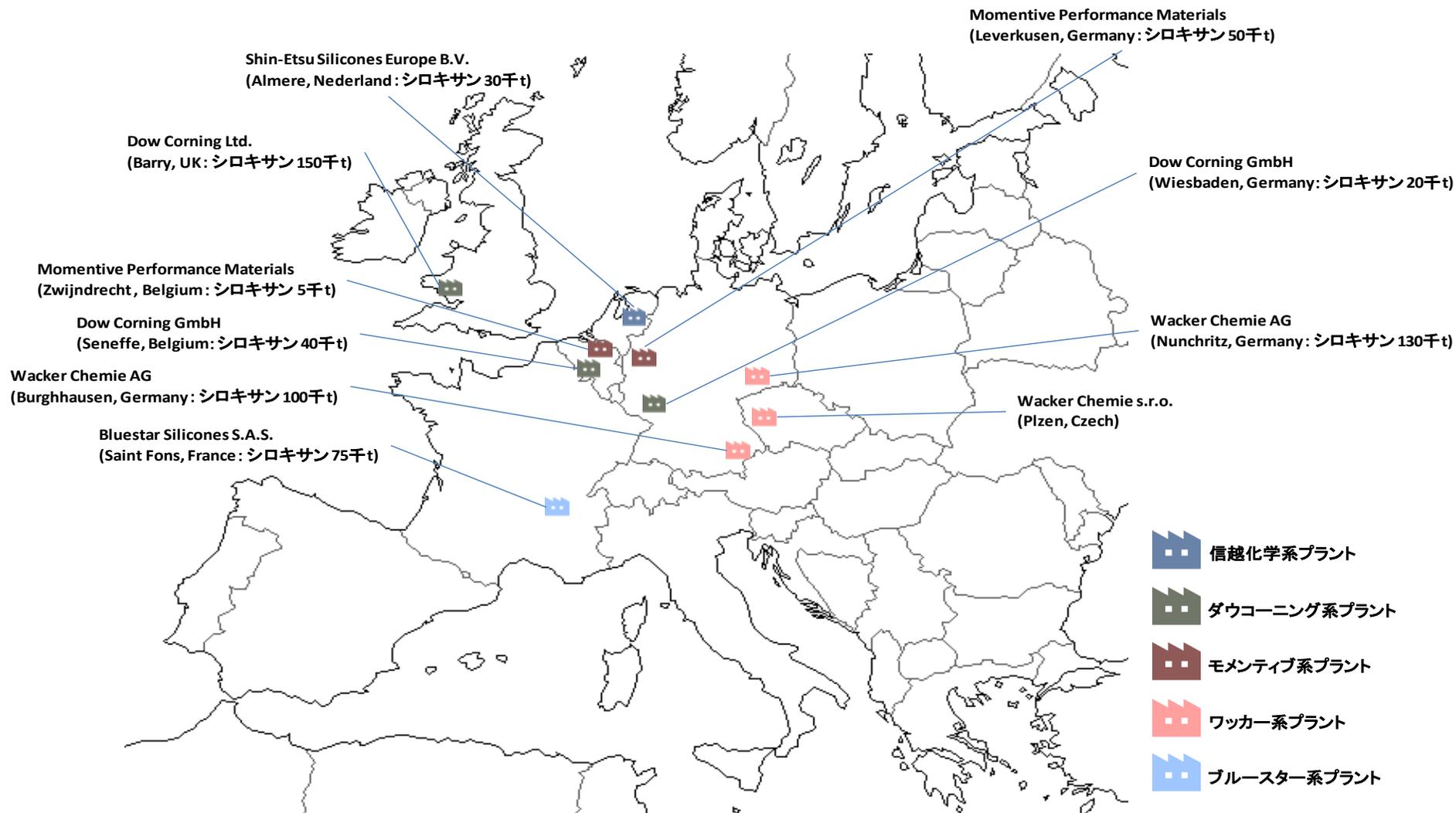
日本のシリコン生産拠点



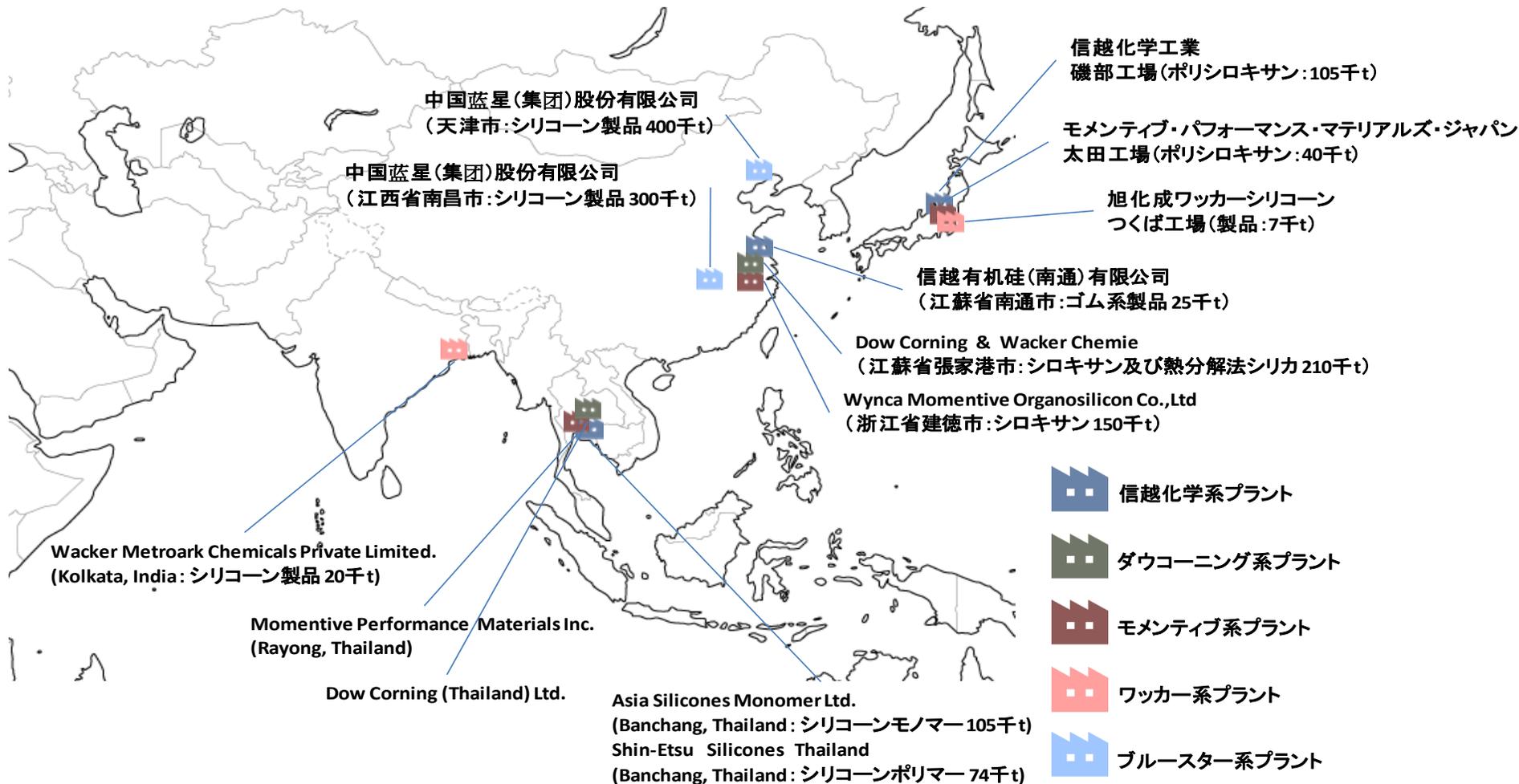
北米の主なシリコン生産拠点



欧州の主なシリコーン生産拠点

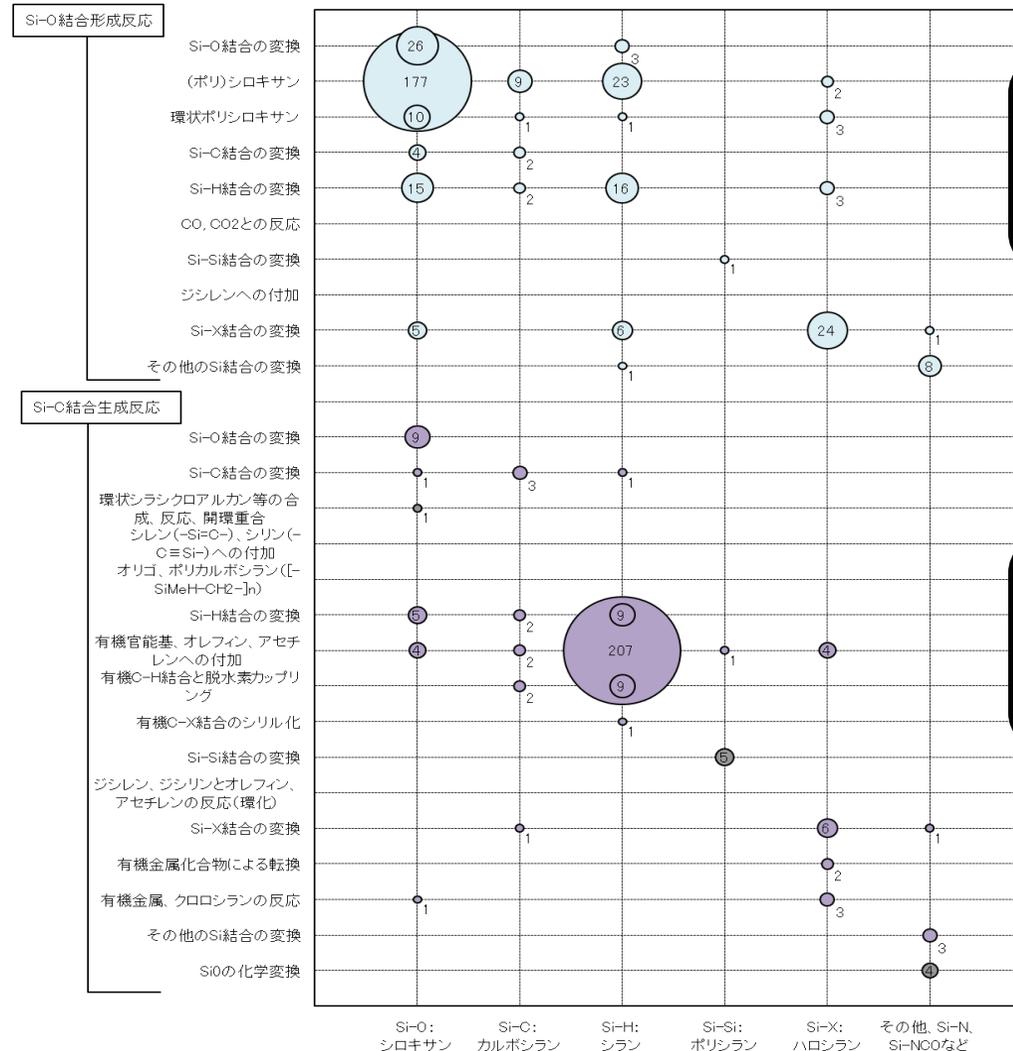


アジアの主なシリコーン生産拠点を



特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[1]関連する反応部位の関連性 (その1)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

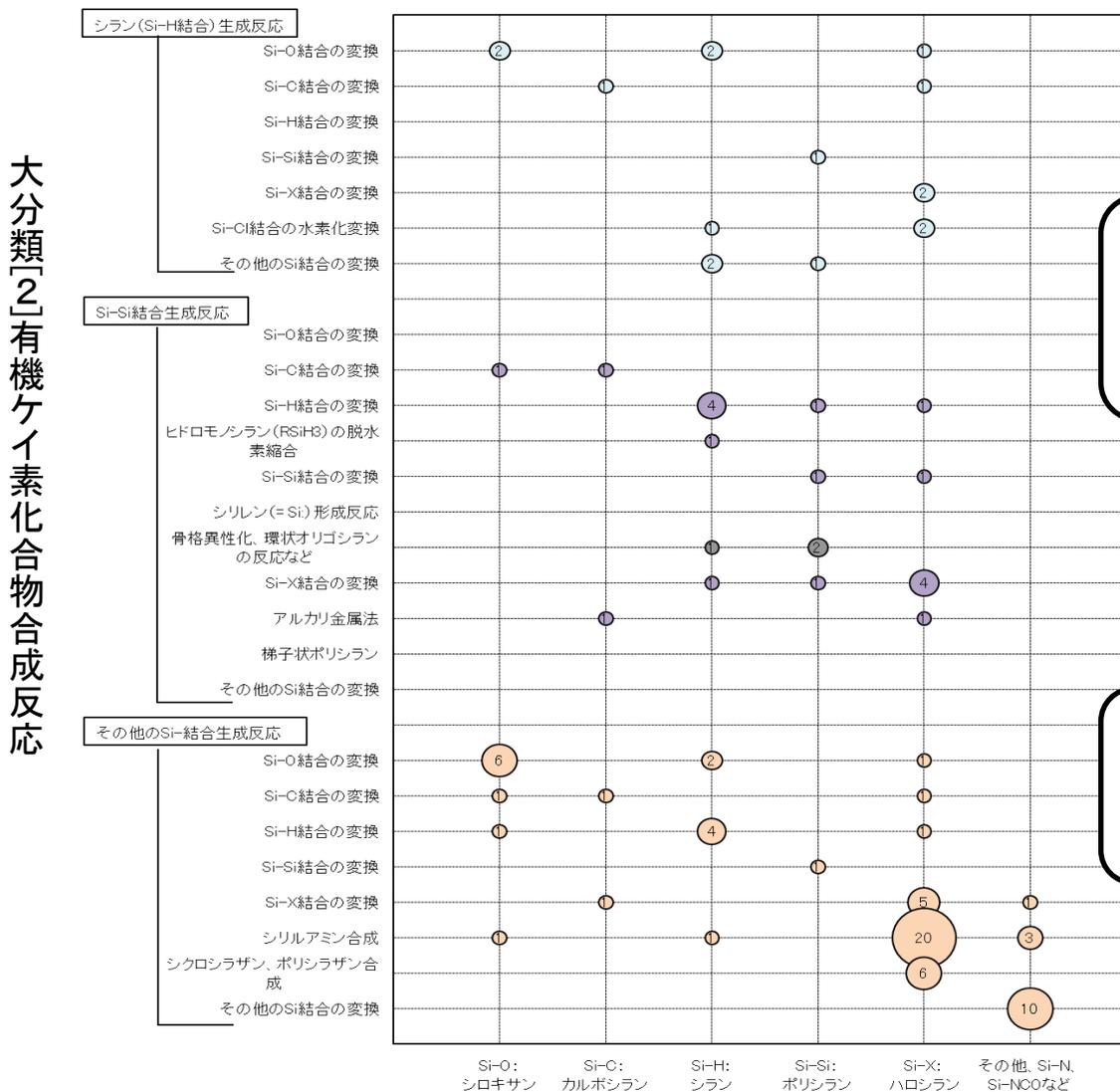


Si-O結合形成反応の中では、ポリシロキサン合成反応が多い。

Si-C結合形成反応の中では、オレフィンやアセチレンへの付加反応が多い。

大分類[1]関連する反応部位

特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[1]関連する反応部位の関連性 (その2)



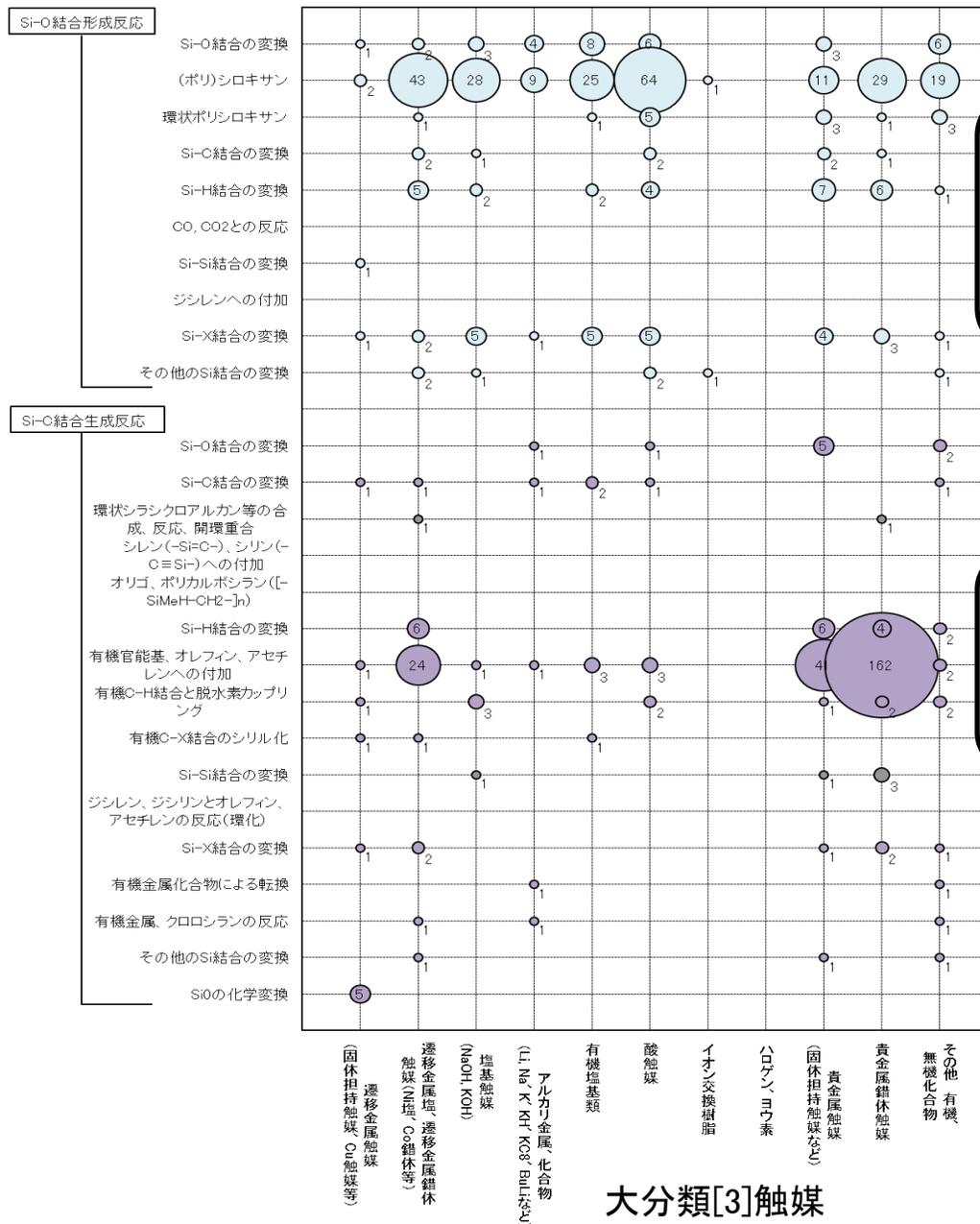
シラン生成反応やSi-Si結合生成反応では全般的に特許出願件数が少ない。

その他のSi結合生成反応の中では、シリルアミン合成反応が多い。

大分類[1]関連する反応部位

特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と大分類[3]触媒の関連性 (その1)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応



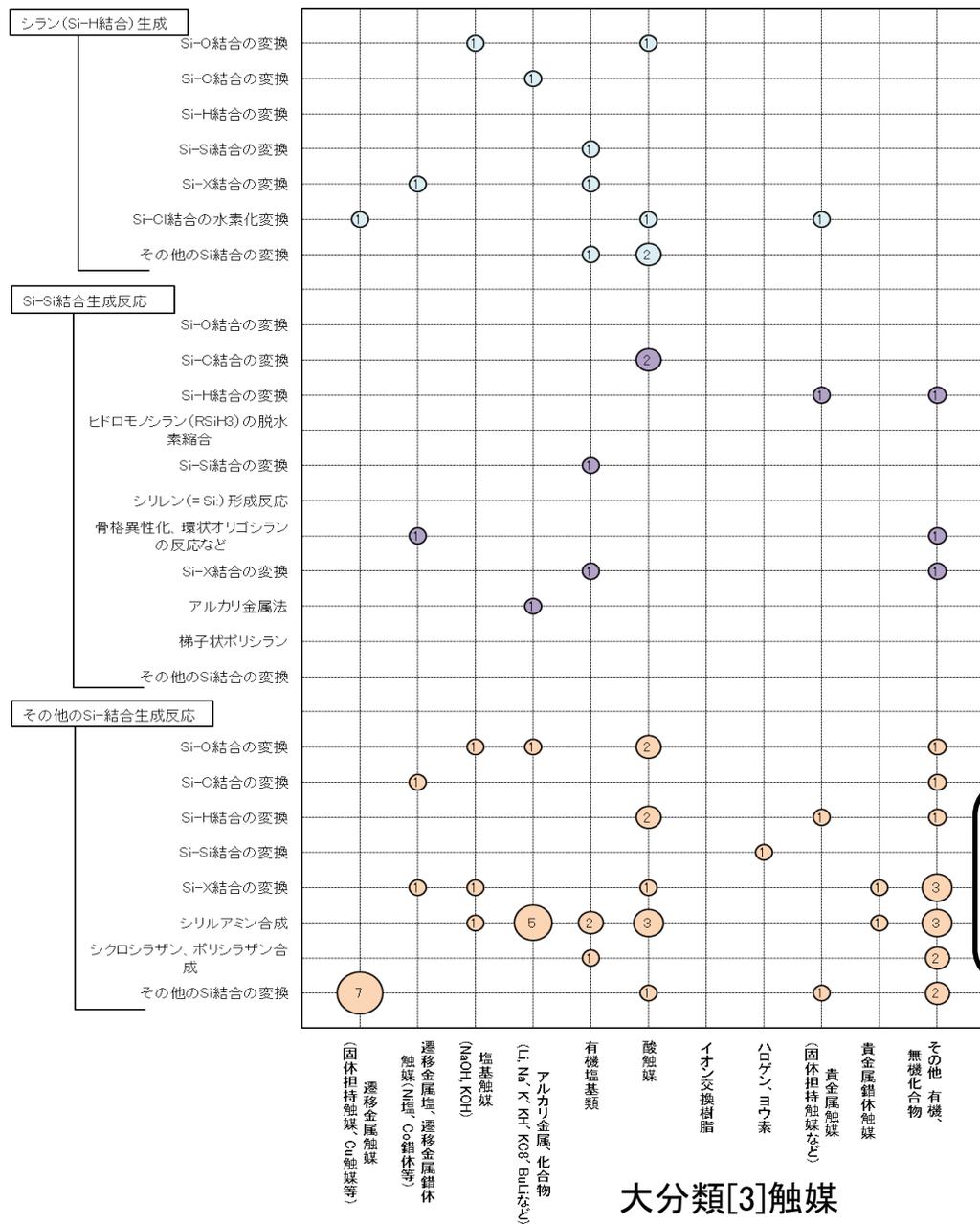
ポリシロキサン合成反応では、酸触媒、塩基性触媒、遷移金属錯体触媒等側の多種多様な触媒が使われている。

オレフィンやアセチレンへの付加反応では、貴金属錯体触媒が非常に多く使われている。

大分類[3]触媒

特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と大分類[3]触媒の関連性 (その2)

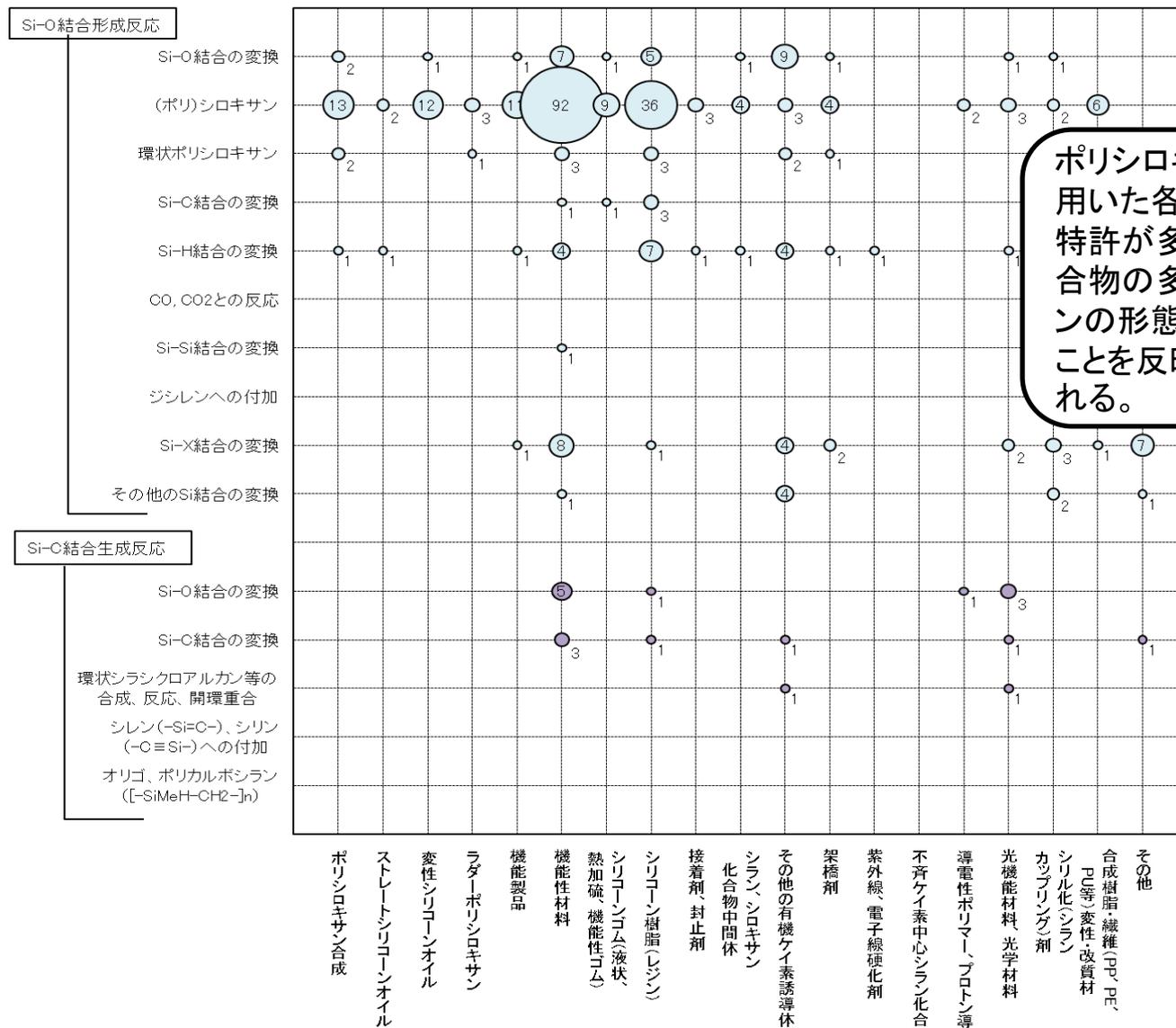
大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応



その他のSi結合生成反応では、多種多様な触媒が試みられている。

特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体の関連性 (その1)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

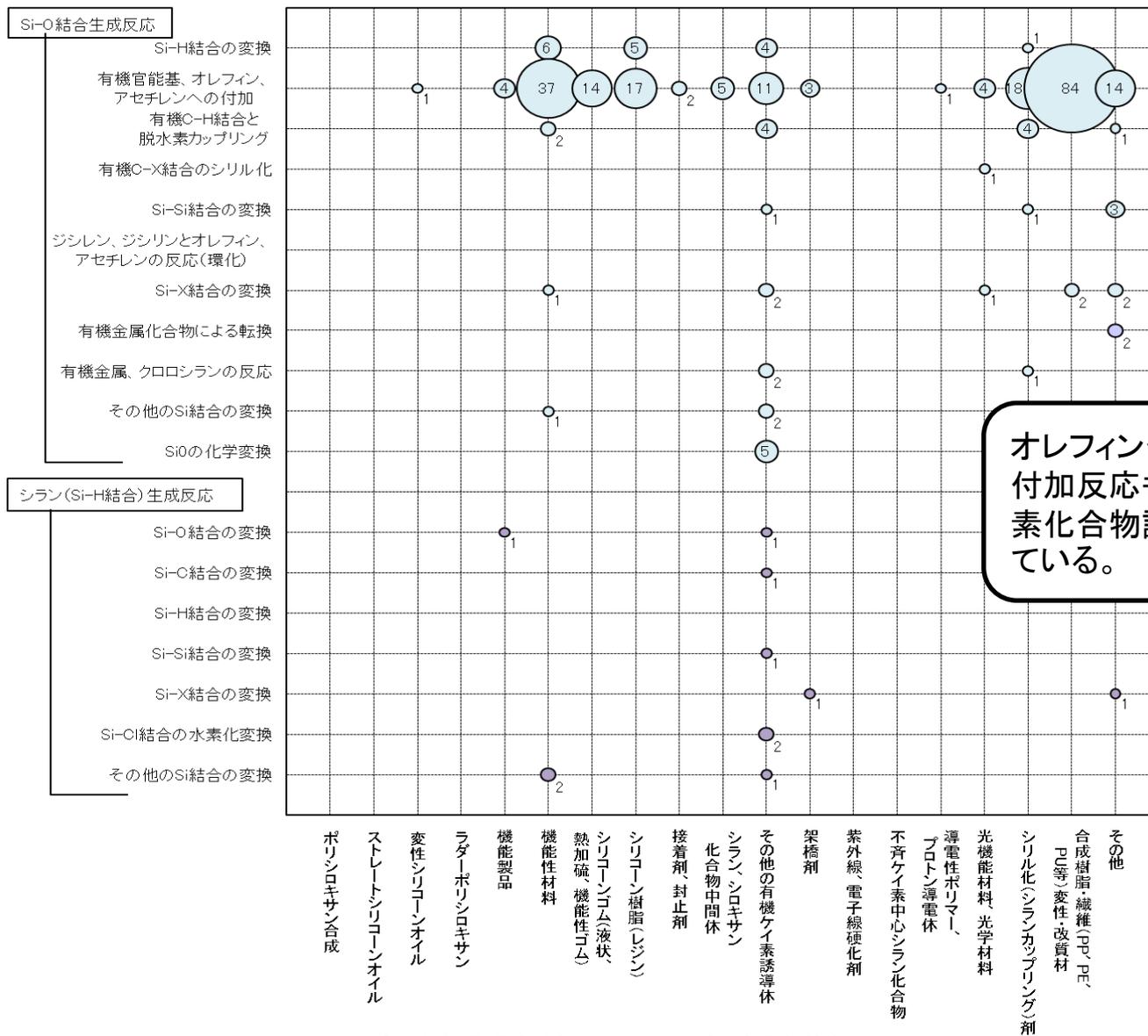


ポリシロキサン合成反応を用いた各種誘導体に関する特許が多く、有機ケイ素化合物の多くがポリシロキサンの形態で利用されていることを反映していると考えられる。

大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体

特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体の関連性 (その2)

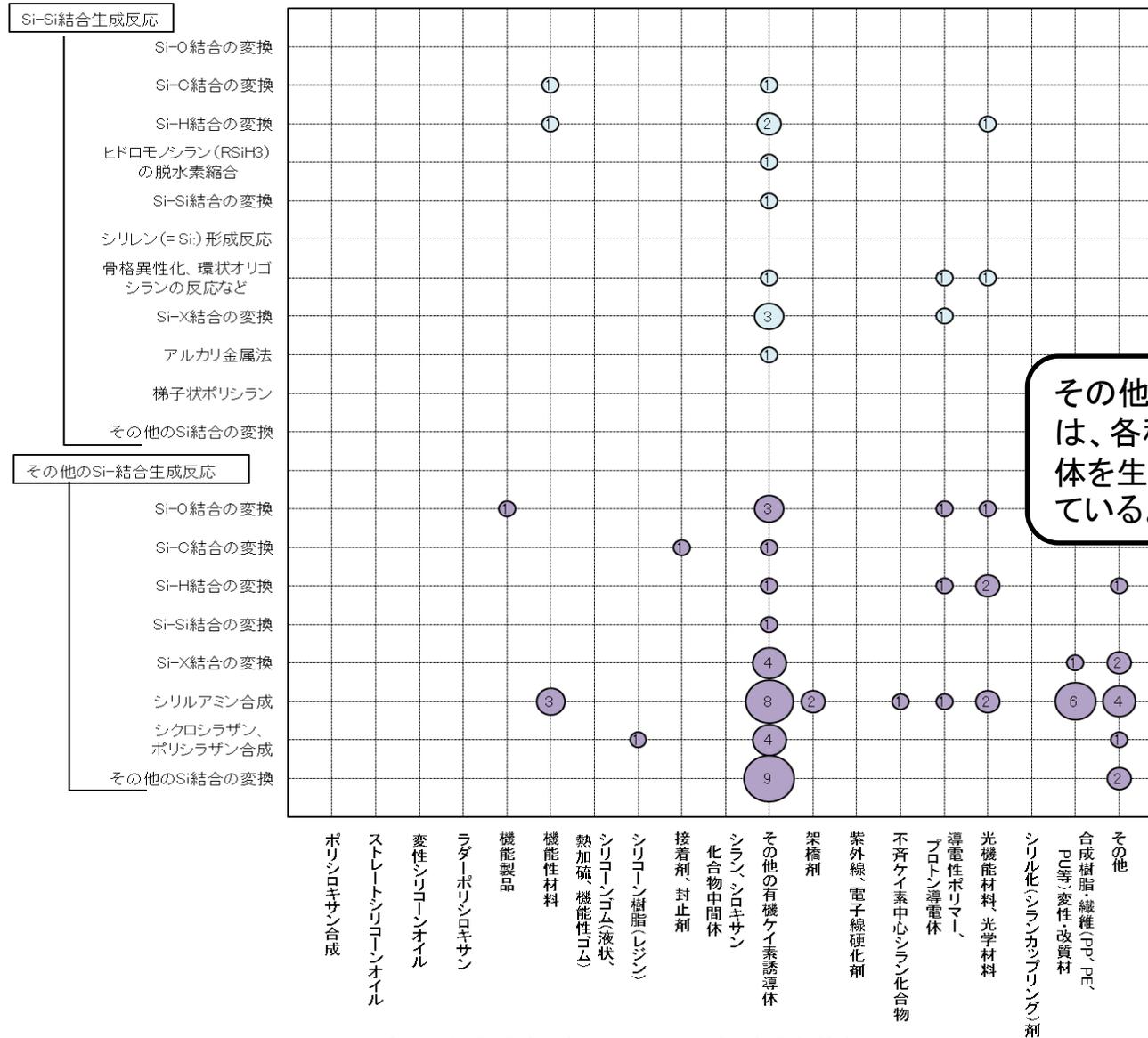
大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応



オレフィンやアセチレンへの付加反応も、多くの有機ケイ素化合物誘導体を生み出している。

特許 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体の関連性 (その3)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

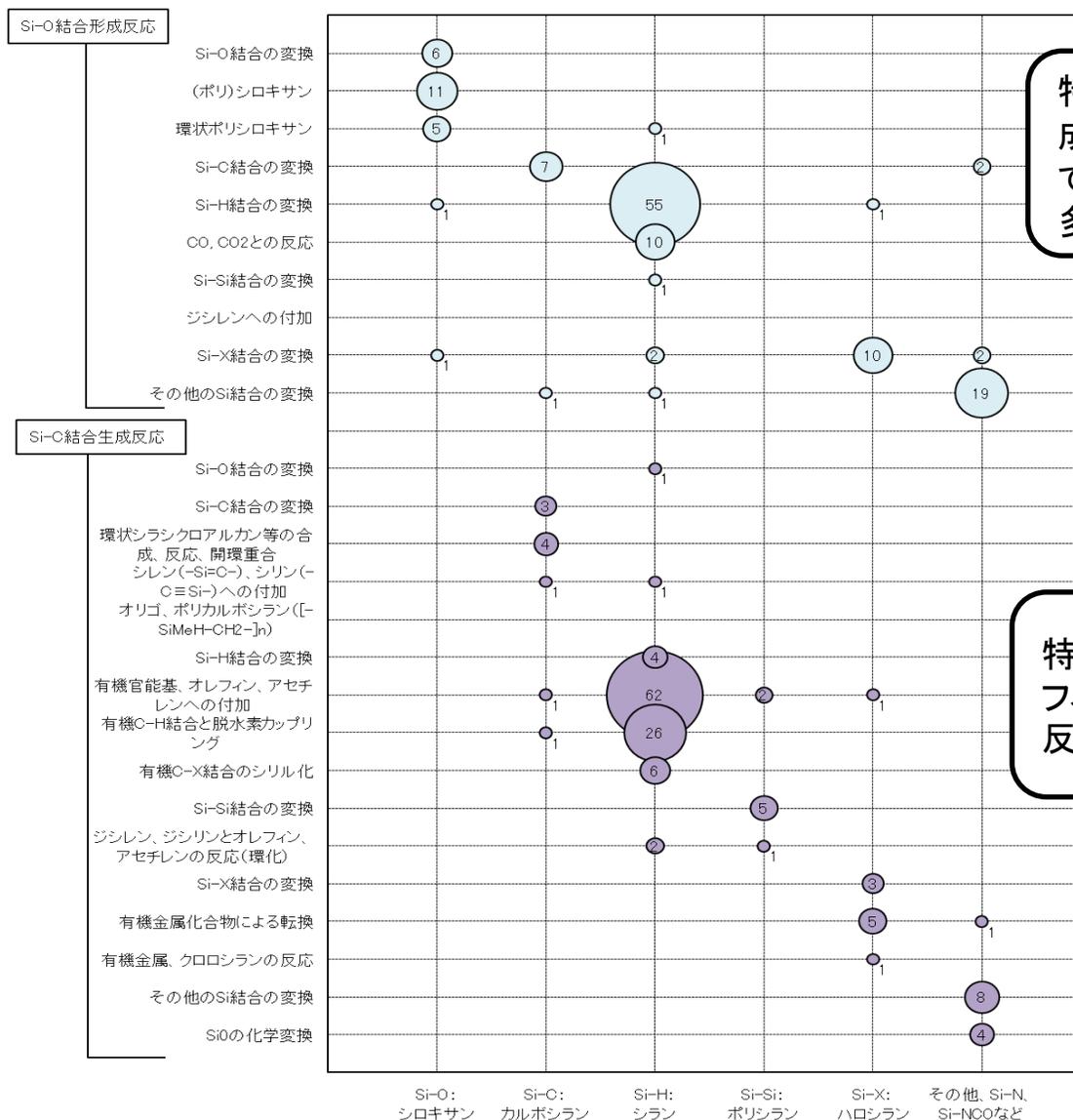


その他のSi結合生成反応では、各種の有機ケイ素誘導体を生成する検討がなされている。

大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[1]関連する反応部位の関連性 (その1)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応



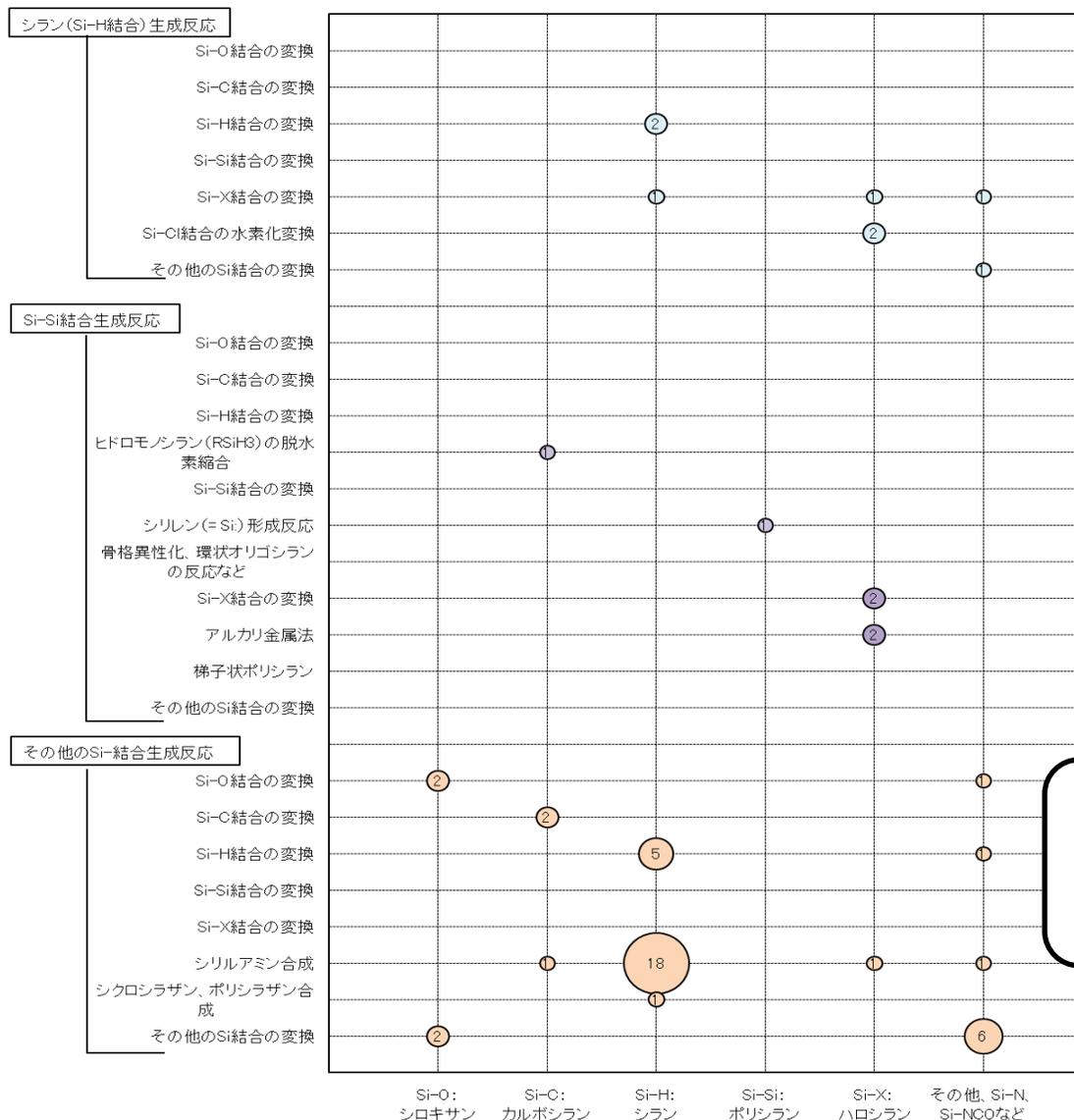
特許ではポリシロキサン合成反応が多かったが、論文ではSi-H結合の変換反応が多い。

特許のときと同様に、オレフィンやアセチレンへの付加反応が多い。

大分類[1]関連する反応部位

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[1]関連する反応部位の関連性 (その2)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

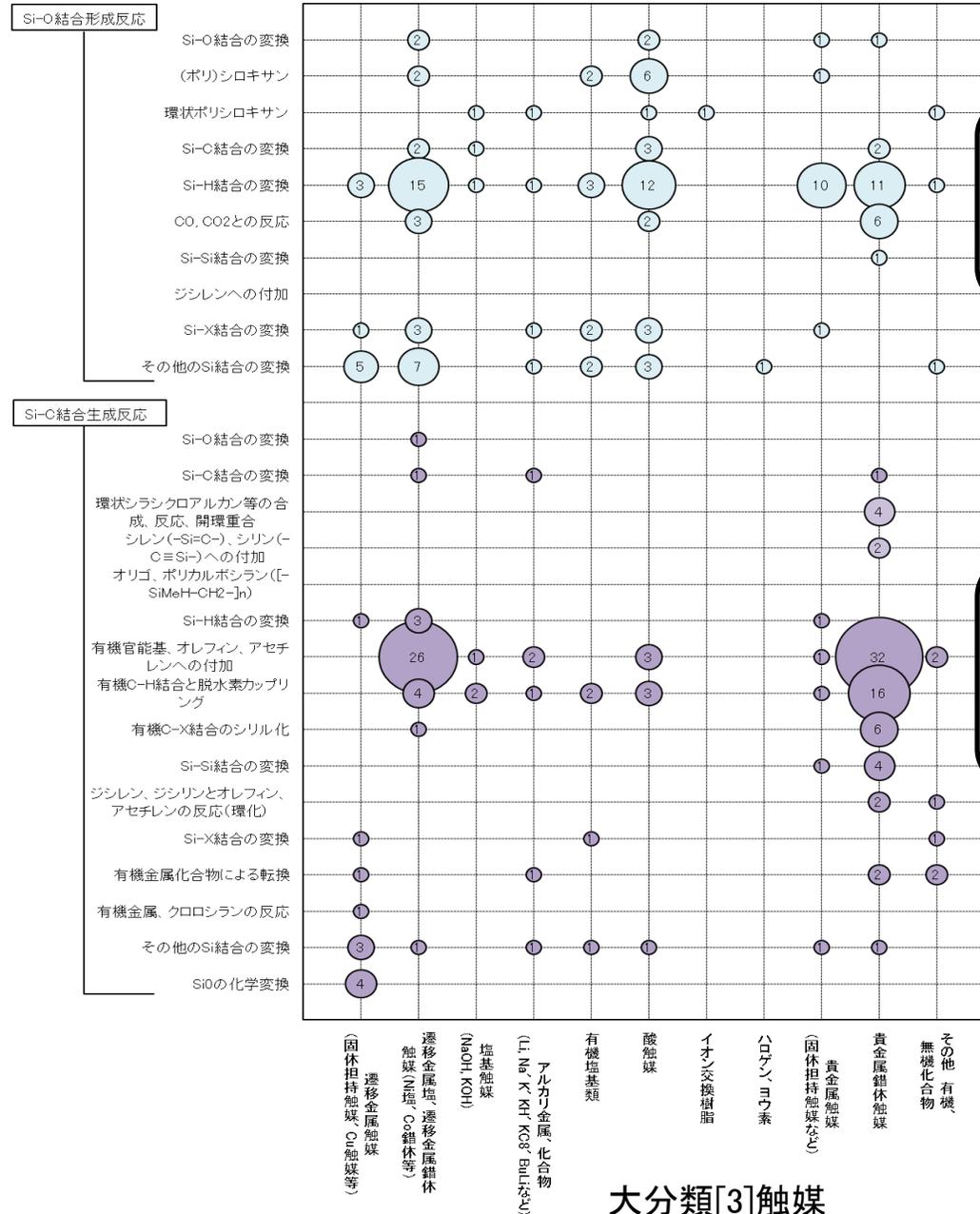


その他のSi結合生成反応では、特許のときと同様に、シリルアミン合成反応が多い。

大分類[1]関連する反応部位

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と大分類[3]触媒の関連性 (その1)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

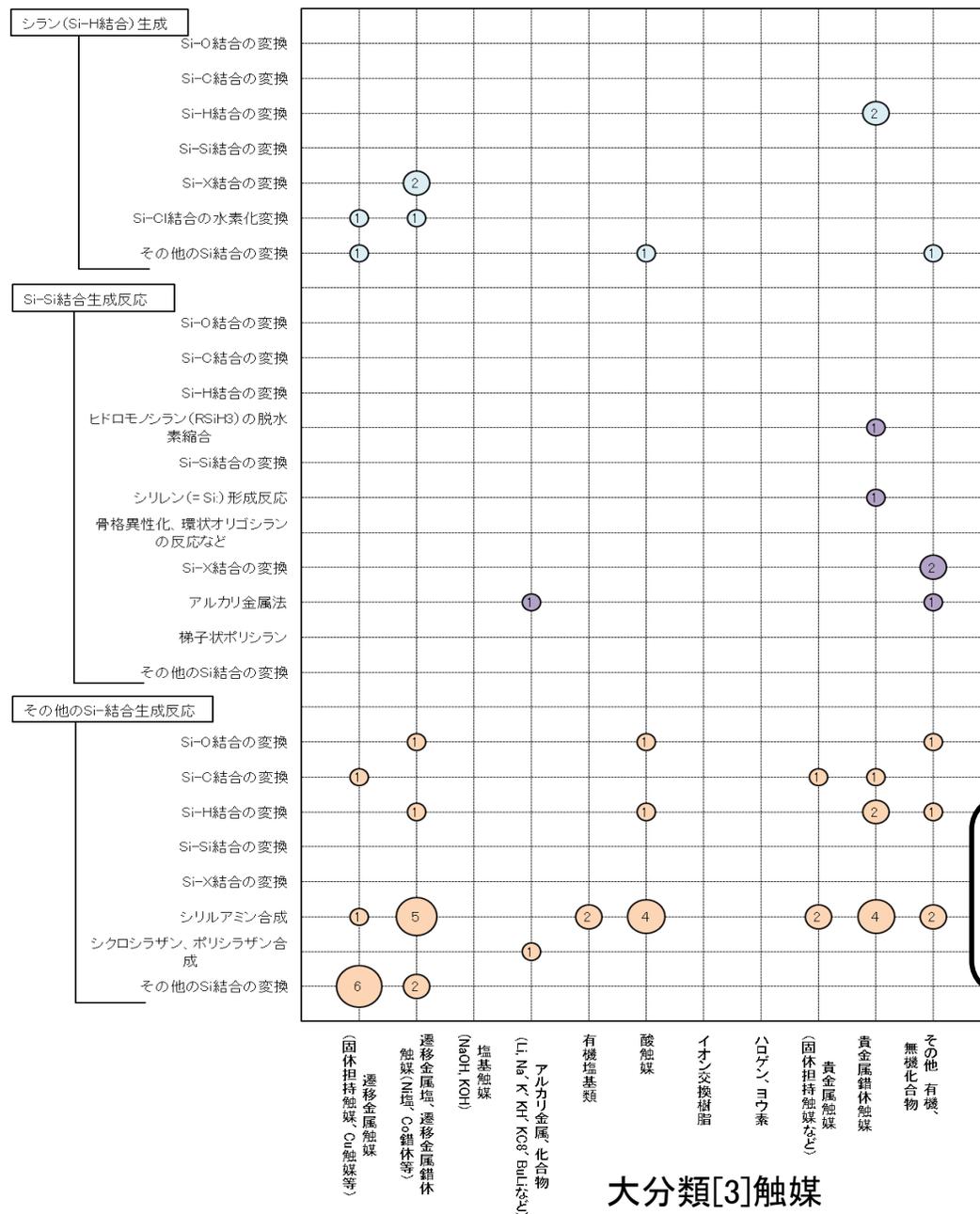


Si-H結合の変換では、遷移金属錯体触媒、酸触媒、貴金属触媒が関係した研究が多い。

オレフィンやアセチレンへの付加反応では、遷移金属錯体触媒や貴金属錯体触媒が関係した研究が多い。

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と大分類[3]触媒の関連性 (その2)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

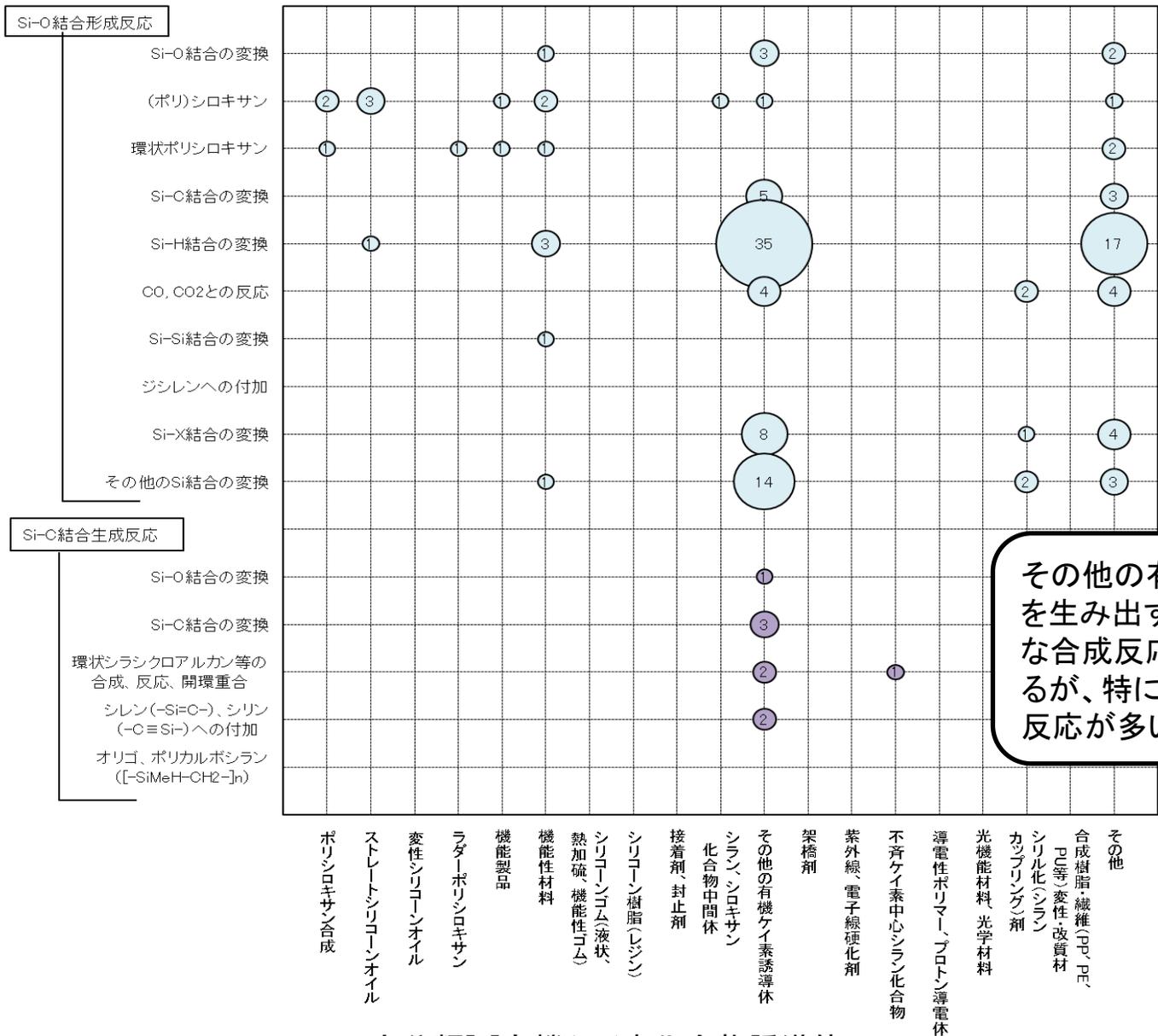


その他のSi結合生成反応では、多種多様な触媒が検討されている。

大分類[3]触媒

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体の関連性 (その1)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

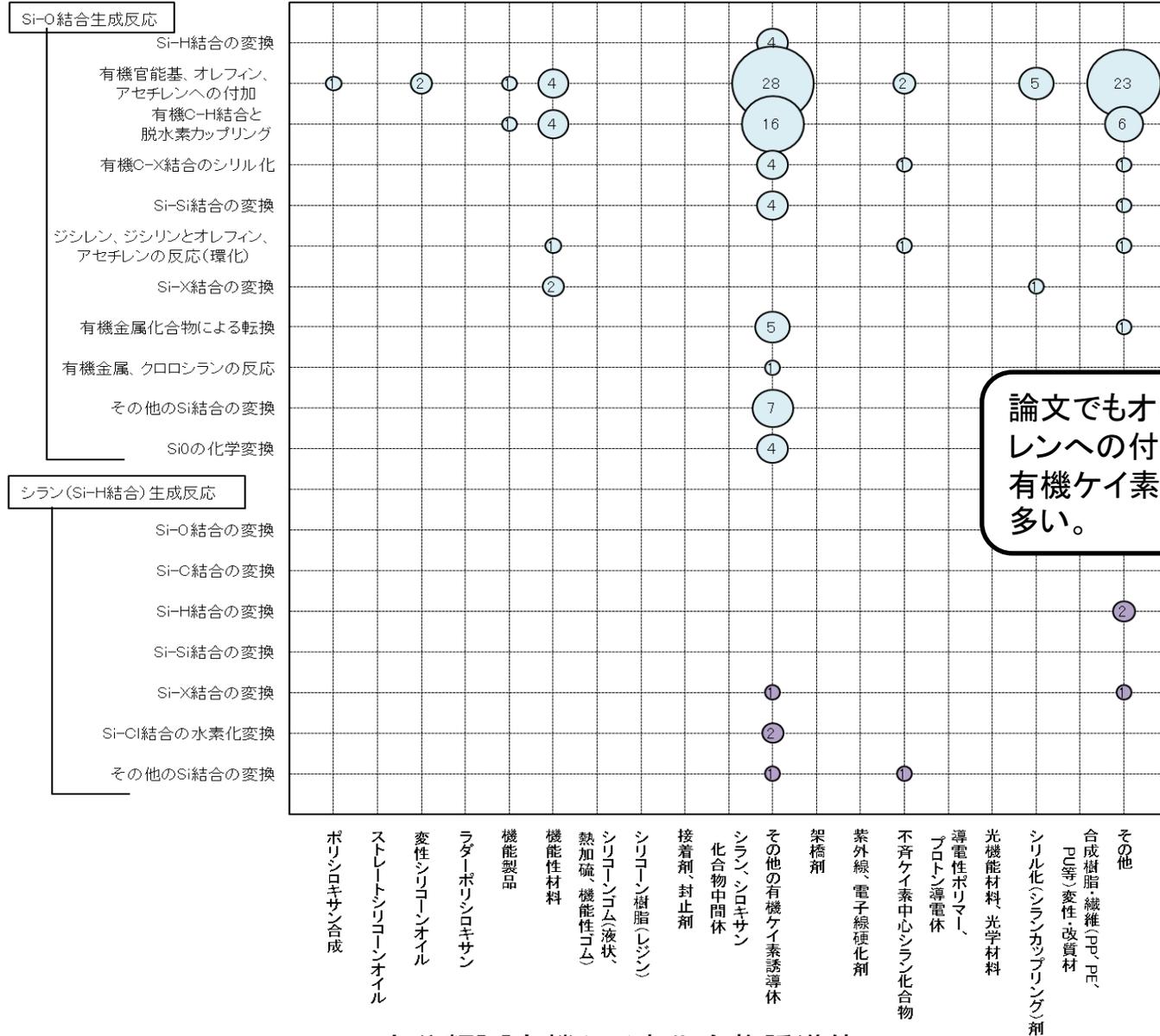


その他の有機ケイ素誘導体を生み出すためにいろいろな合成反応が試みられているが、特にSi-H結合の変換反応が多い。

大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体の関連性 (その2)

大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応

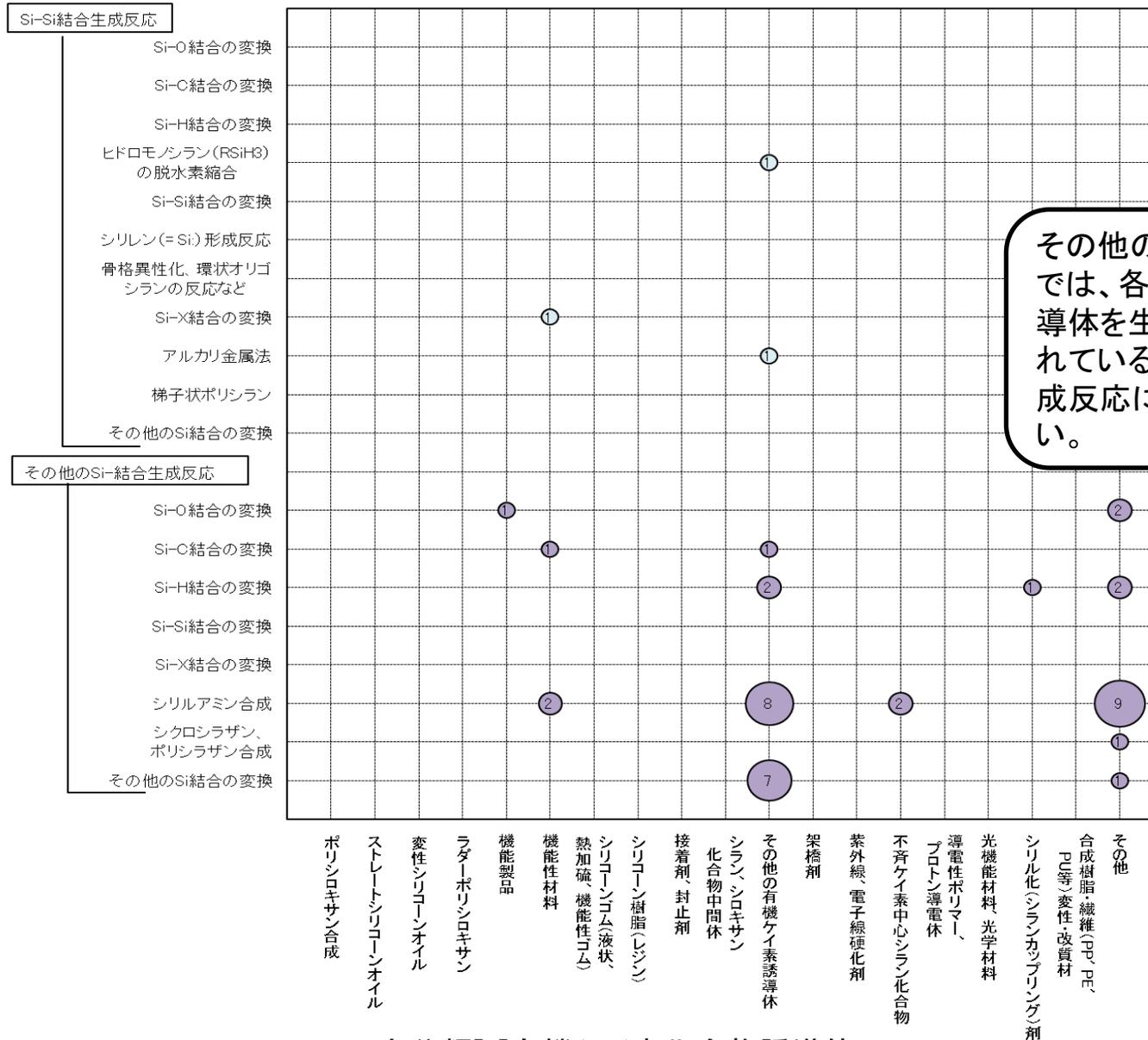


論文でもオレフィンやアセチレンへの付加反応を用いた有機ケイ素誘導体の研究は多い。

大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体

論文等 大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応と 大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体の関連性 (その3)

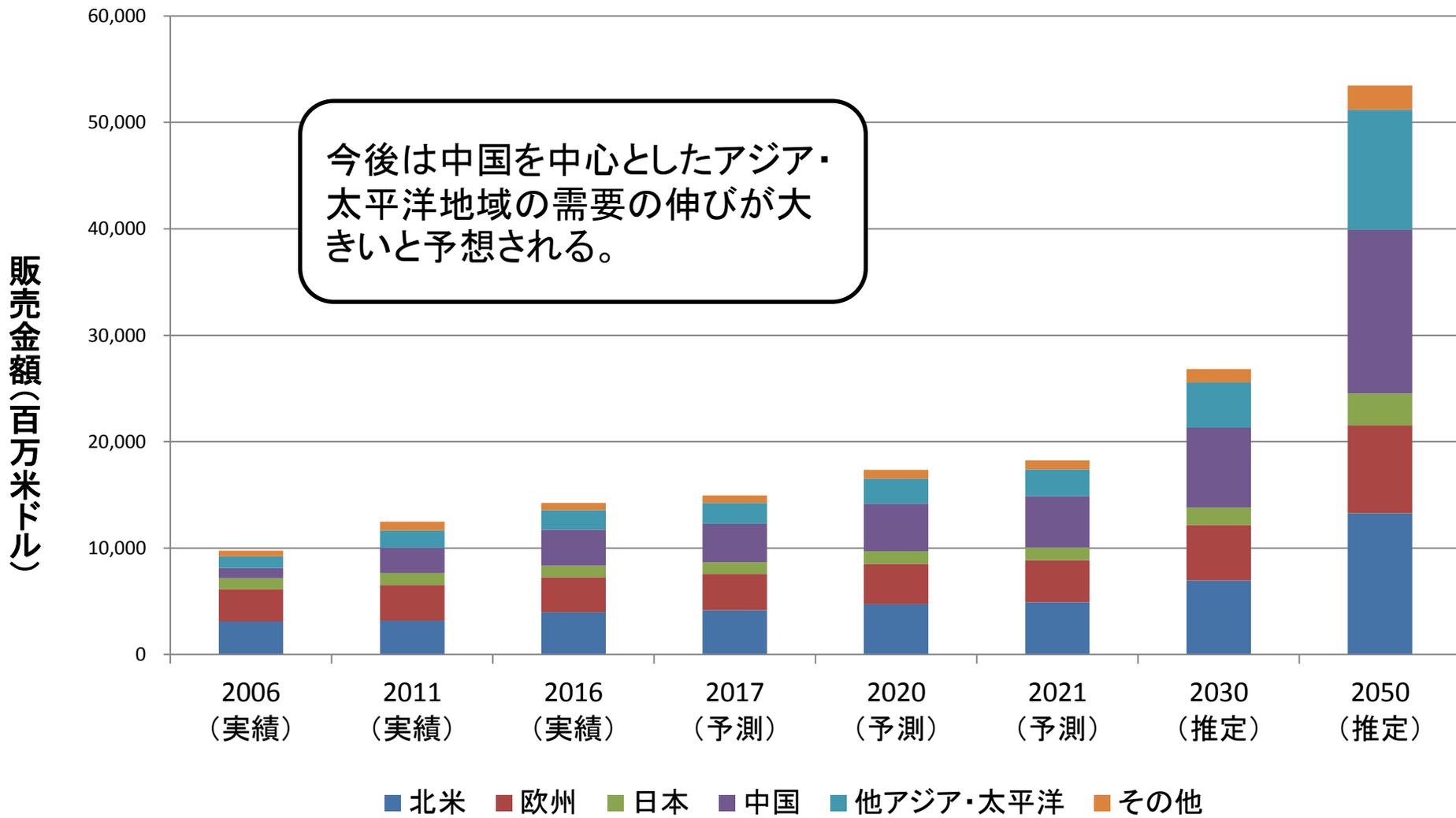
大分類[2]有機ケイ素化合物合成反応



その他のSi結合生成反応では、各種の有機ケイ素誘導体を生成する検討がなされているが、シリルアミン合成反応に関連したものが多い。

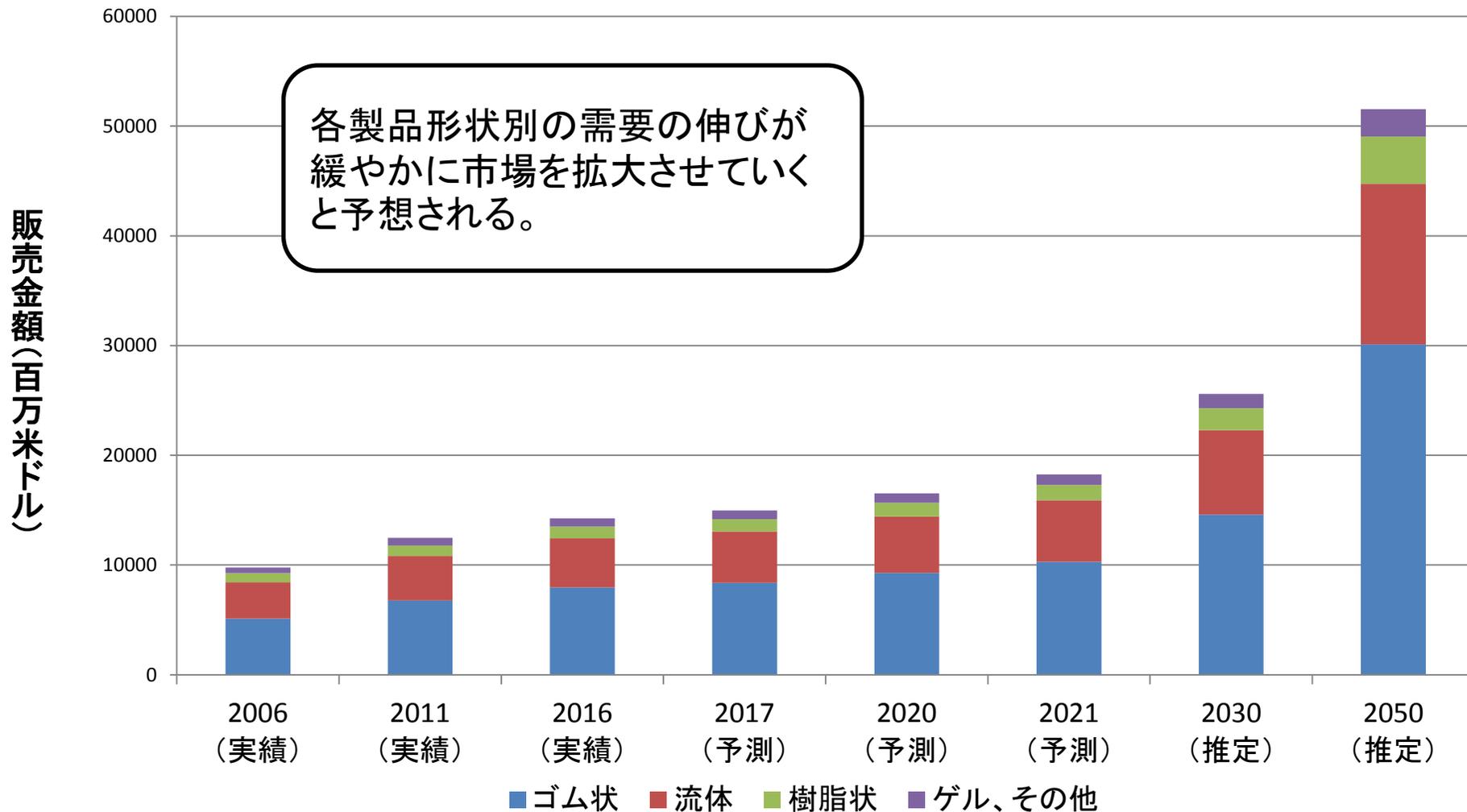
大分類[4]有機ケイ素化合物誘導体

世界のシリコン需要の推移と将来予測：地域別 (販売金額ベース)



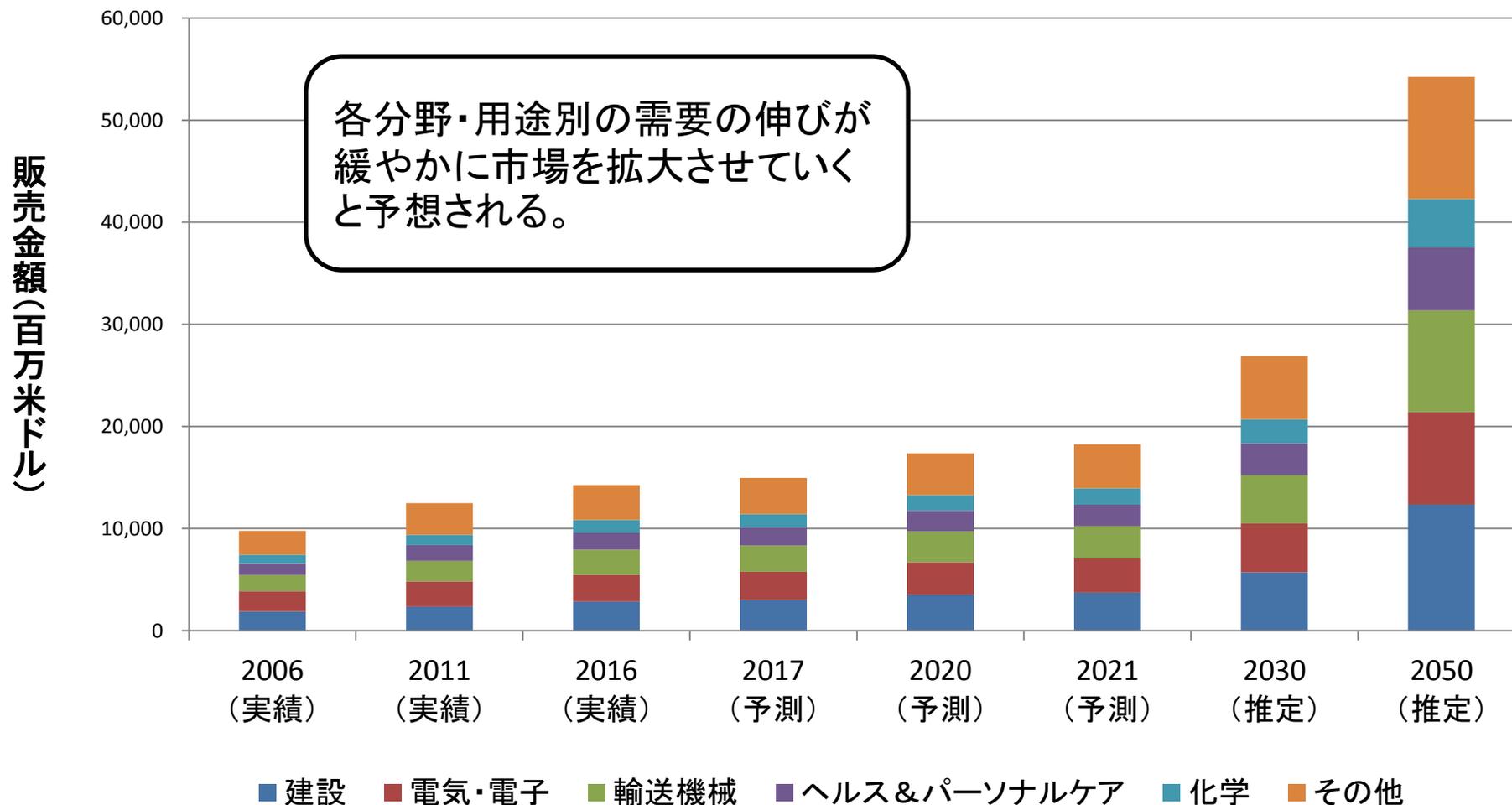
出典：Freedonia "Global Silicones Market, 4th Edition"およびOECDの各国・地域のGDP予測値から作成

世界のシリコン需要の推移と将来予測：製品形状別 (販売金額ベース)



出典：Freedonia "Global Silicones Market, 4th Edition"およびOECDの各国・地域のGDP予測値から作成

世界のシリコン需要の推移と将来予測：分野別・用途別 (販売金額ベース)



全体のまとめ

有機ケイ素原料となるオルガノシラン、シラノール類の製造方法は、GE社のE.G.Rochowによって1940年に発明された金属ケイ素と塩化メチルを銅触媒下に反応させる直接法が現在でも広く使われている。シリコンオイル、シリコンゴム、シリコンレジン、モノマー構成や架橋剤成分の違いにより、幅広い性質をもつものが製造され、各分野のニーズに対応した製品展開となっている。

有機ケイ素原料を製造するメーカーは国内外に多数存在するが、信越化学工業、ダウコーニング、モメンティブパフォーマンスマテリアル、ワッカーが世界各地に製造拠点をもち、日米欧各地域に有機ケイ素原料だけでなく有機ケイ素部材も供給している。

有機ケイ素合成反応の種類別に対象としている反応部位を見ると、特許文献ではSi-O結合が関わるポリシロキサンの合成反応やSi-H結合が関わるオレフィン、アセチレン、有機官能基とシランとの反応によるSi-C結合の生成反応が大半を占めている。論文でも、特許と同様にSi-H結合が関わるオレフィン、アセチレン、有機官能基とシランとのSi-C結合の生成反応が多いが、有機C-H結合と脱水素カップリングする反応も多い。

世界のシリコン市場は、2016年の実績値で約142億ドル(1.6兆円)であり、少なくともこの先5年程度は年率5.1%の成長が続くと予測されている。また、OECD(経済協力開発機構)の発表した中長期のGDP値(予測値)を基に算出した2030年、2050年の世界のシリコン市場は、それぞれ約268億ドル(3.0兆円)、約535億ドル(6.0兆円)の規模にまでなることが推定された。