

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6348421号
(P6348421)

(45) 発行日 平成30年6月27日(2018.6.27)

(24) 登録日 平成30年6月8日(2018.6.8)

(51) Int.Cl.	F 1		
C07F 7/08	(2006.01)	C07F 7/08	X
AO1P 7/04	(2006.01)	AO1P 7/04	
AO1N 25/00	(2006.01)	AO1N 25/00	1 O 1
AO1N 25/30	(2006.01)	AO1N 25/30	
AO1P 13/00	(2006.01)	AO1P 13/00	

請求項の数 26 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-540033 (P2014-540033)
(86) (22) 出願日	平成24年10月31日 (2012.10.31)
(65) 公表番号	特表2015-504418 (P2015-504418A)
(43) 公表日	平成27年2月12日 (2015.2.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/062762
(87) 国際公開番号	W02013/066983
(87) 国際公開日	平成25年5月10日 (2013.5.10)
審査請求日	平成27年10月15日 (2015.10.15)
(31) 優先権主張番号	13/285,628
(32) 優先日	平成23年10月31日 (2011.10.31)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	508229301 モメンティブ パフォーマンス マテリア ルズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国ニューヨーク州12188 , ウォーターフォード, ハドソン・リバー ・ロード・260
(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聰
(74) 代理人	100121061 弁理士 西山 清春
(72) 発明者	バイ, ヘ アメリカ合衆国ウエストヴァージニア州2 6105, ヴィエナ, セブンス・アベニュー - 5707

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】不均一系貴金属触媒を用いる、改善された品質を有する有機ケイ素製品の製造プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安定した低い色度を有し、貯蔵中に黒色粒子を形成することのない、有機ケイ素生成物を作製するプロセスであって、該プロセスが：

(a) 不飽和化合物を反応性 Si - H 結合を有するケイ素化合物と、ヒドロシリル化条件下、反応域において不均一系貴金属触媒の存在下で反応させ、40 Pt / Co 未満の色度を有する有機ケイ素生成物を提供するステップ；(b) 不均一系貴金属触媒を有機ケイ素生成物から分離するステップ；および(c) 不均一系貴金属触媒を回収するステップを含み、

前記不飽和化合物が、1-オクテン、オイゲノール、式： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2)_7 - \text{OCOCH}_3$ を有するポリオキシアルキレン、式： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_7 - \text{OH}$ を有するポリオキシアルキレン、および式： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_3 \text{OCH}_3$ を有するアリルメトキシトリエチレングリコールエーテルからなる群より選択され、

前記ケイ素化合物が、式：

$(M)_a (M')_b (D)_c (D')_d (M)_e (M')_f$

(式中、

$M = (R^3) (R^4) (R^5) SiO_{1/2}$ であり；

$M' = (R^6) (R^7) HSiO_{1/2}$ であり；

$D = (R^8) (R^9) SiO_{2/2}$ であり；

10

20

D' = (R^{1~0})HSiO_{2~2}であり；そして
R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR^{1~0}は、1~5の炭素原子を有する
同一または異なるアルキルまたはアルコキシル基であり；
a = 0または1であり；
b = 0または1であり、但し、a + b = 1であり；
c = 0~100であり；
d = 0~100であり、但し、c + d が少なくとも1であり；
e = 0または1であり；そして
f = 0または1であり、但し、e + f = 1である）
を有するシロキサンであり、

10

該有機ケイ素生成物は、パーソナルケア組成物、農業用組成物、ホームケア組成物、ポリウレタンフォーム組成物またはプラスチック添加剤組成物の少なくとも一つにおける成分である、
プロセス。

【請求項2】

ステップb)およびステップc)を、蒸留または液化無しで行う、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

生成物の色度が、30Pt/C_o未満である、請求項1又は2に記載のプロセス。

【請求項4】

生成物の色度が、20Pt/C_o未満である、請求項1~3の何れか1項に記載のプロセス。

20

【請求項5】

生成物の色度が、10Pt/C_o未満である、請求項1~4の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項6】

ケイ素化合物が、式MD'M(式中、R³、R⁴、R⁵およびR^{1~0}の各々がメチル、aが1、cが0、dが1、そしてeが1である)を有する、請求項1~5の何れか1項に記載のプロセス。

30

【請求項7】

ケイ素化合物が、式M'D_{4~5}M'(式中、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹の各々がメチル、bが1、cが45、dが0、そしてfが1である)を有する、請求項1~5の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項8】

ケイ素化合物が、式M'D_{1~5}M'(式中、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹の各々がメチル、bが1、cが15、dが0、そしてfが1である)を有する、請求項1~5の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項9】

ケイ素化合物が、式MD₂D'₁M(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹およびR^{1~0}の各々がメチル、aが1、cが2、dが1、そしてeが1である)を有する、請求項1~5の何れか1項に記載のプロセス。

40

【請求項10】

ケイ素化合物が、式MD_{1~3}D'₅M(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹およびR^{1~0}の各々がメチル、aが1、cが13、dが5、そしてeが1である)を有する、請求項1~5の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項11】

前記不飽和化合物が、式：CH₂=CH-CH₂- (OCH₂CH₂)₃OCH₃を有するアリルメトキシリエチレングリコールエーテルである、請求項1~10の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項12】

50

前記不飽和化合物が、式： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7 - \text{OH}$ を有するポリオキシアルキレンである、請求項1～10の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項13】

前記不飽和化合物が、式： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7 - \text{OCH}_3$ を有するポリオキシアルキレンである、請求項1～10の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項14】

前記不飽和化合物が、オイゲノールである、請求項1～10の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項15】

貴金属触媒が、有機高分子支持体、または活性炭、官能化または非官能化シリカ、アルミナ、ゼオライト、ナノ粒子等からなる群より選択される無機支持体上に担持されたPt、Pd、Rh、Ru、IrおよびOsからなる群より選択される貴金属を含む、請求項1～14の何れか1項に記載のプロセス。 10

【請求項16】

貴金属触媒が、1.0mmの粒子径を有するシリカ球に支持された白金、アルミナ粉末に支持された白金、300～500μmの粒径を有するシリカゲルに支持された白金を含む、請求項15に記載のプロセス。

【請求項17】

該ヒドロシリル化が、バッチプロセスで行われる、請求項1～16の何れか1項に記載のプロセス。 20

【請求項18】

有機ケイ素生成物からの不均一系貴金属触媒の分離が、ヒドロシリル化反応が完了した後にろ過またはデカンテーションにより行われる、請求項17に記載のプロセス。

【請求項19】

ヒドロシリル化の反応条件が、25～200の温度、最大500psigの圧力、5分間～1週間のバッチ時間、および1～5000ppm Ptのバッチ内容物中の触媒濃度を含む、請求項17又は18に記載のプロセス。

【請求項20】

該ヒドロシリル化が、連続式固定床反応器中で行われる、請求項1～16の何れか1項に記載のプロセス。 30

【請求項21】

固定床反応器で作られた有機ケイ素生成物が、貴金属触媒を有さず、そして分離ステップを必要としない、請求項20に記載のプロセス。

【請求項22】

ヒドロシリル化の反応条件が、25～200の反応域温度、最大500psigの圧力、1分間～24時間の滞留時間を含む、請求項20又は21に記載のプロセス。

【請求項23】

貴金属の回収が、蒸留無しで完了する、請求項1～22の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項24】

貴金属の回収が、焼却によって完了する、請求項1～23の何れか1項に記載のプロセス。 40

【請求項25】

有機ケイ素生成物がオルガノシロキサン生成物である、請求項1～24の何れか1項に記載のプロセス。

【請求項26】

有機ケイ素生成物がオルガノシラン生成物である、請求項1～24の何れか1項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、触媒の存在下でのヒドロシリル化による、有機ケイ素生成物の製造プロセスに関する。

【発明の背景】

【0002】

有機ケイ素生成物、すなわち、オルガノシロキサンまたはオルガノシラン合成のためのヒドロシリル化反応は、よく知られており、また一般的に、不飽和化合物の、例えば、白金(Pt)、ロジウムおよびパラジウムという貴金属触媒の存在下での反応性ケイ素結合水素および/または水素-シロキシ単位を含むシランまたはケイ素ポリマーとの触媒ヒドロシリル化が関与する。従来の不均一系貴金属触媒、例えば、塩化白金酸(CPA)溶液およびカールシュテット触媒が使用される場合、有機ケイ素生成物含有反応媒体、例えば、シロキサンまたはシラン流体中に貴金属が残り、著しい貴金属廃棄物、有機ケイ素生成物の高い色度、および貴金属析出が遅いことによる黒色粒子形成(化粧品、パーソナルユース製品等の有機ケイ素生成物に対する顧客の苦情をもたらす)を生じる。10

【0003】

ある種の有機ケイ素生成物において、低い色度の仕様がある。例えば、トリエトキシシランと1-オクテンとのヒドロシリル化生成物は、30Pt/C_o(ASTM D1209より定義される)未満の色度を有する必要がある。しかしながら、白金等の貴金属が生成物中に存在することが、生成物の色、すなわち、30Pt/C_oを超える色度を有することの原因となる。その結果、貴金属を除去するため、そして生成物の色度を低下させるために、大量の蒸留が必要となる。この追加の大量な蒸留のステップは、生成物の収率を低下させるだけではなく、最終生成物のコストを顕著に増大させる。20

【0004】

均一系貴金属触媒、例えば、Speierらによって発明された塩化白金酸溶液(米国特許第2,823,218号)、カールシュテットによって発明された白金シロキサン溶液(米国特許第3,775,452号)、塩化白金酸反応生成物(米国特許第3,220,972)等は、有機ケイ素生成物、すなわち、オルガノシロキサンまたはオルガノシランの合成のためのヒドロシリル化反応に一般に使用される。その結果、最終有機ケイ素生成物中に貴金属が残り、著しい貴金属廃棄物、有機ケイ素生成物の高い色度、および貴金属析出が遅いことによる黒色粒子形成(化粧品、パーソナルユース製品等の有機ケイ素生成物に対する顧客の苦情をもたらす)を生じる。30

【0005】

不均一系貴金属触媒をヒドロシリル化反応に用いることは既知である。早くも1950年代には、Wagnerらが、白金黒、白金担持シリカゲルおよび白金アスペスト(米国特許第2,632,013号)、木炭上の白金(米国特許第2,637,738号)、そして-Alミナ上の白金(米国特許第2,851,473号)を、オルガノシラン化合物作製のためのヒドロシリル化反応において、使用した。

【0006】

米国特許第7,038,001号は、ポリオルガノヒドロシロキサンの、酸素原子を含む少なくとも一つの炭化水素環を有する単位との、市販の不均一触媒(例えば、木炭またはカーボンブラック上の白金、アルミナ上の白金等)の存在下でのヒドロシリル化によって、シリコーンオイルを作製する方法を開示する。不均一系触媒の使用は、(1)ヒドロシリル化および液化の間の開環重合を最小化し、一定の低粘度生成物を製造；(2)不饱和シントンの異性化を減少；そして(3)生成物の白金含量、色度および濁度を低下し得る。しかしながら、該特許に開示された方法は、オルガノシロキサンおよびオルガノシラン化合物を作製するための一般的なヒドロシリル化反応ではない。更に、該特許に開示された方法は、本発明では必要としない、シリコーンオイルの液化を用いる。40

【0007】

米国特許第4,533,744号は、硫黄-オルガノシロキシ基を介してPt-S結合によってケイ素またはアルミニウムの水酸化物上に固定(支持)された白金原子を有する50

新規の不均一系ヒドロシリル化触媒の合成を開示し、そして該触媒は再利用可能である。米国特許第4,064,154号は、表面水酸基を有する無機粒子状固体を、硫黄を含む有機ケイ素生成物と反応させることによる、触媒担体物質の作成を開示する。該担体は、白金またはロジウムの化合物または錯体との反応によって、担持された触媒へと変化される。該触媒は回収および再利用出来、そしてヒドロシリル化反応に有用である。米国特許第5,347,027号は、卑金属を化学洗浄剤と接触させ、そして同時または続けて、該卑金属を減圧条件下で貴金属含有材料で処理することによって、ヒドロシリル化触媒を作製する無電解プロセスを開示し、そして該触媒は、回収可能および再利用可能である。米国特許第6,177,585号は、元素または化合物の形の白金等のヒドロシリル化活性金属と、支持体上に元素または化合物の形の銅等の表面偏析金属とを含む、二元金属不均一系白金触媒の合成を開示する。該二元金属触媒は、単一の貴金属触媒と比較して、顕著に改善された触媒性能を示した。これらの4つの特許は、ヒドロシリル化反応用の新規の不均一系貴金属触媒の合成方法、そして該触媒が回収可能および再利用可能であることを開示している。しかしながら、これらの特許は、有機ケイ素生成物の品質を改良し（例えば、色の除去および黒色粒子の形成の解消）、有機ケイ素製造プロセスを簡素化する（例えば、貴金属除去のための大量の蒸留ステップの除外）ための効果的な方法としての不均一系触媒の用途は開示していない。10

【0008】

米国特許第6,087,523号は、市販のPt / Al₂O₃不均一系触媒のオルガノシランを作製のためのヒドロシリル化における用途を開示する。該発明は、具体的には、例えば、シクロペンテンおよびシクロヘキセンにおけるように、反応体の構造の内部に不飽和がある、不飽和反応体のヒドロシリル化に関する。20

【0009】

米国特許第6,100,408号は、アリルグリシジルエーテルおよびトリアルコキシシランからの白金触媒ヒドロシリル化による3-グリシジルオキシプロピルトリアルコキシシランの作製を開示する。使用した触媒は、非金属支持体上の自製（合成）の不均一系白金（0）であり、そしてプロセスは、連続式固定床プロセスが好ましい。本発明は、具体的には3-グリシジルオキシプロピルトリアルコキシシランの作製に関し、他の有機ケイ素生成物は含まない。30

【0010】

米国特許第5,206,402号は、-アルケニルクロロシランの作製プロセスを開示する。該プロセスは、-ジエンおよびオルガノヒドロシランの混合物を、担持された白金触媒の存在下で反応させるステップを含む。好適なプロセスは、白金触媒を担持したシリカゲルの固定床を用いた連続式プロセスとして行われる。発明者らは、目的のケイ素原子結合基において、不飽和結合の末端から内部への移動が、担持された白金触媒の存在下、および-ジエンのオルガノヒドロシランに対する制御されたモル比を以って減少することを見出した。

【0011】

米国特許第5,270,424号SiH基を有するシリコーン化合物の少なくとも5の炭素原子を有するジエンとの反応について同様のことを議論した。Pt / シリカ不均一系触媒の使用は、二重結合の内部への移動に起因する異性体の含量を低下した。40

【0012】

米国特許第6,350,824号は、固定床モードにおける不均一系貴金属触媒の使用を含む、新しく考案された連続ヒドロシリル化反応器の用途を開示する。ヒドロシリル化反応の多数の実施例が示され、また該発明によれば、完全な転換を達成するために、反応域における非常に短い滞留時間が要求された。更に、該特許は、有機ケイ素生成物の品質を改善（例えば、色の除去および黒色粒子形成の解消）し、そして有機ケイ素生成物製造プロセスを簡素化（例えば、大量の貴金属の蒸留ステップの除去）するために有効な方法としての不均一系触媒の用途を記載していない。

【発明の概要】

【0013】

このような生成物品質の問題を解決するために、発明者らは、不均一系貴金属触媒は、簡単なろ過によって生成物バルク溶液から容易に分離出来るため、故に、貴金属の存在によって生じる該生成物品質の問題が解消され得るという、不均一系貴金属触媒の用途が解決となり得ることを提案する。従って、安定した低い色度を有し、貯蔵中の顕著なもしくは観察できる黒色粒子の形成を生じない、有機ケイ素生成物の製造プロセスを提供する。該プロセスは、(a) 不飽和化合物を反応性 Si - H 結合を有するケイ素化合物と、ヒドロシリル化条件下、反応域において不均一系貴金属触媒の存在下で反応させ、40 Pt / C 未満の色度を有する有機ケイ素生成物を提供するステップ；(b) 不均一系貴金属触媒を有機ケイ素生成物から分離するステップ；および(c) 不均一系貴金属触媒を回収するステップを含み、該有機ケイ素生成物は、パーソナルケア組成物、農業用組成物、ホームケア組成物、ポリウレタンフォーム組成物またはプラスチック添加剤組成物の少なくとも一つにおける成分である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

図面を参照して、種々の実施態様を以下に記載する。

【図1】図1は、連続式シングルパスモードを有する固定床ヒドロシリル化装置の概略図であり；そして、

【図2】図2は、バッチ再循環モードを有する固定床ヒドロシリル化装置の概略図である。

【発明の詳細な説明】

【0015】

実施例以外において、或いは別途記載しない限り、明細書および請求項に記載した、材料、反応条件、時間分、材料の定量化された特性等の量を表すあらゆる数字は、「およそ」という用語によっていかなる場合にも変更できると理解される。用語「hydro silation」および「hydro silylation」、およびそれらの派生語は、同じプロセスを指し、そしてここで同じ意味で用いられる。

【0016】

また、ここに挙げられるあらゆる数値範囲は、該範囲に含まれるあらゆる部分範囲を含むことを意図すると理解される。

【0017】

構造的に、組成物的および／または機能的に関連する化合物、材料または物質のグループに属するものとして、明示的にあるいは默示的に、明細書に開示された、および／または請求項に挙げられたあらゆる化合物、材料または物質は、個々のグループの代表例およびそれらのあらゆる組み合わせを含むと、更に理解される。

【0018】

本発明は、有機ケイ素生成物の品質を改善（例えば、色の除去および黒色粒子形成の解消）し、或いは有機ケイ素生成物の製造プロセスを簡素化（例えば、大量な貴金属除去のための蒸留ステップの除外）するために、不均一系貴金属触媒を用いる、有機ケイ素生成物（すなわち、オルガノシロキサンまたはオルガノシラン）を作製するプロセスである。該プロセスは、a) 不飽和化合物を、反応性ケイ素結合水素および／または水素 - シロキシ単位を含有するシランまたはケイ素ポリマーと不均一系貴金属触媒の存在下でヒドロシリル化し、有機ケイ素生成物を作製するステップ；b) 該不均一系貴金属触媒を液体反応媒体から分離するステップ；およびc) 該不均一系貴金属の灰化による回収または再利用するステップからなる。

【0019】

本発明は、ヒドロシリル化反応によって作られる有機ケイ素生成物含有液体反応媒体から顕著な貴金属回収をするプロセスを提供する。更に、本発明は、生成物の色および有機ケイ素生成物の貴金属析出を顕著に低減するための有機ケイ素生成物含有液体反応媒体からの貴金属触媒の分離を提供する。更に、貴金属の除去および生成物の色度の減少のため

10

20

30

40

50

だけに蒸留が必要とされるある種の有機ケイ素生成物に対して、本発明は、貴金属および生成物の色の除去を提供し、それによって高価な蒸留ステップを除去し、生成物の収率を上げ、そして最終生成物コストを顕著に減少する。更に、不均一系貴金属触媒を使用することにより、不飽和化合物の異性化、すなわち不飽和結合の末端から内部への移動が減少し、それによって、原料の顕著な節約および廃棄物生成の顕著な減少が得られる。更に、不均一系貴金属触媒を使用することにより、副生成物の形成が減少し、そして目的の生成物の純度が改善され、それによって、生成物の収率が顕著に改善し、廃棄物の生成が顕著に減少する。更に、不均一系貴金属触媒は、ヒドロシリル化反応の過程において反応性を失わず、故に、ヒドロシリル化反応を完了する最後に再触媒を必要としない。更に、本発明は、上記目的を達成するための商業的に実行可能および経済的なプロセスを提供する。

10

【0020】

従って、有機ケイ素生成物含有液体反応媒体からの貴金属触媒の回収プロセスを提供することが本発明の目的である。該プロセスは、不飽和化合物を、反応性ケイ素結合水素および／または水素・シロキシ単位を有するシランまたはケイ素ポリマーと、不均一系貴金属触媒の存在下でヒドロシリル化し、有機ケイ素生成物を作製するステップ；該不均一系貴金属触媒を液体反応媒体から分離するステップ；および該不均一系貴金属を灰化によって回収、または再利用するステップを含む。

【0021】

不均一系貴金属触媒を用いるヒドロシリル化反応は、バッチ反応器、連続式攪拌槽反応器（CSTR）、または固定床反応器（FBR）にて行われる。バッチ反応器またはCSTRを使用する場合、プロセス経済性（プロセスを経済的にするため、高Pt用量はより多くの触媒再利用回数を必要とするであろう）を最大限にするために、比較的低い用量（<50 ppm Pt換算）の不均一系触媒が好ましい。ヒドロシリル化の後、簡単なろ過またはデカンテーションによって、貴金属触媒は有機ケイ素生成物から容易に分離される。FBRを使用する場合、貴金属フリーの有機ケイ素生成物を作製するために、予混合反応体が貴金属触媒充填ヒドロシリル化反応器（反応速度およびプロセスプリファレンスに応じて、連続式シングルパスモード（図1に示す）またはバッチ再循環モード（図2に示す）のいずれかで）を通過し、そして、触媒がFBR内に滞留しているため、分離ステップは不要である。固定床反応器は、固体触媒（例えば、不均一系貴金属触媒）が置かれ、そしてヒドロシリル化反応を触媒するために反応器の固定された内部に残っている、反応器（例えば、円柱カラム）である。

20

【0022】

図1において、反応体混合物は、例えば、予混合タンク、分かれた原料供給ライン等の異なる方法によって提供されてよい。図2において、原料は、例えば、機械的混合、超音波混合、流体力学的キャビテーション混合等の異なる方法によってタンク内で混合されてよい。混合不能な反応体の相分離を防ぐために、供給ラインにおいて静的ミキサーを使用してよい。

30

【0023】

不均一系触媒の好適な支持材料は、ポリマーバックボーンのマトリックス、無機バックボーンのマトリックス、またはそれらの混合物を含んでよい。無機バックボーンのマトリックスを有する支持材料が、触媒条件における優れた熱および機械安定性において好ましく、活性炭、アルミナ、シリカ、官能化シリカ、ゼオライト等を含んでよい。支持体に担持された白金は、金属型：Pt(0)、またはイオン型：Pt(II)およびPt(IV)であってよい。不均一系貴金属触媒は、市販の材料または文献にある良く知られた手順に従って自製されたもののいずれかから得られる。担体上の貴金属重量は、0.01～20%、好適には0.1%～10%の間の範囲である。

40

【0024】

不均一系触媒を用いるヒドロシリル化反応は、一般的におよそ25～およそ200の間の温度、好ましくはおよそ80～160の間の温度で、およそ0 psig～およそ500 psigの圧力下で行われる。ヒドロシリル化反応をバッチまたはCSTRプロ

50

セスで稼働する場合、例えば、およそ 1 ppm Pt ~ より多く 5000 ppm Pt の間の少量の貴金属触媒を使用してよい。プロセス経済性（プロセスを経済的にするために、高 Pt 用量はより多くの触媒再利用回数を必要とするであろう）を最大限にするために、比較的低い容量 (< 50 ppm Pt 换算) の不均一系触媒が好ましい。反応時間は、およそ 5 分間 ~ 数日間であってよい。ヒドロシリル化反応を FBR プロセスで稼働する場合、固定床ヒドロシリル化反応器は不均一触媒固体で充填され、そして該触媒が最終的に反応性を失うまで、長時間連続操作される。ヒドロシリル化条件は、例えば、およそ 1 分間 ~ 24 時間の満足なヒドロシリル化転換率を達成するに十分な該不均一系貴金属触媒と接触させられる液体反応媒体の滞留時間を含む。固定床ヒドロシリル化反応器は、反応速度およびプロセスプリファレンスに応じて、連続式シングルパスモード（図 1 に示す）またはバッチ再循環モード（図 2 に示す）のいずれかで操作される。連続式シングルパスモードおよびバッチ再循環モードの両者における、FBR での平均の滞留時間の計算値を以下に示す。

【0025】

連続式 FBR で不均一系触媒を用いる場合、更にいくつかの利点がある：
 (1) 生産が連続式であるから、製造関連コストが顕著に低減され得る；(2) 比較的小さな FBR で高い生産量を達成できる；(3) 生産ユニットのより低減された設置面積およびより低減された投資；(4) 貴金属が FBR に保持されるため、貴金属回収が容易である。

【0026】

不均一系貴金属触媒を消費（反応性を失う）した後、該貴金属が元素金属として回収されるように、それらを焼却してよい。白金系不均一系触媒に加えて、他の貴金属（例えば、パラジウム、ロジウム、レニウム等）系不均一系触媒もまた、本発明の目的を達成すると考えられる。

【0027】

ヒドロシリル化反応において、不均一系貴金属触媒を使用することによって、得られた有機ケイ素生成物が、非常に低い貴金属含量、非常に低減した色を示し、そして貴金属析出が遅いことによる黒色粒子形成が見られなかった。故に、得られる有機ケイ素生成物の品質が顕著に改善されるということである。

【0028】

一つの実施態様において、本発明によって提供される有機ケイ素生成物は、農業用組成物の成分となり得る。そのような農業用組成物は、農学的に活性な成分、例えば、殺虫剤を含む。多くの殺虫剤塗布では、葉の表面に湿潤と拡散を提供するため、スプレー混合物に補助剤を添加することを必要とする。該補助剤は、浸潤させることが困難である葉の表面におけるスプレー滴を増やす等の種々の機能を発揮し、また、スプレー範囲を改善するために、或いは植物クチクラへ除草剤を浸透させるために、拡散を強化し得る、界面活性剤であることがよくある。これらの補助剤は、タンクサイド添加剤として添加されるかまたは殺虫剤製剤における成分として使用されるかのいずれかである。

【0029】

殺虫剤の代表的な用途は、農業用、園芸、芝生、観葉植物、家庭園芸、獣医用および林業用途を含む。

【0030】

本発明の有機ケイ素生成物を用いる農薬用組成物はまた、任意には農薬組成物は、賦形剤、補助界面活性剤、溶媒、泡制御剤、付着助剤、ドリフト抑制剤、生物製剤、微量栄養素、肥料などを含んでいてもよい。用語「殺虫剤（pesticide）」は、害虫を殺すために使用されるあらゆる化合物、例えば、殺鼠剤、殺虫剤、ダニ殺虫剤、防かび剤および除草剤を意味する。用いられ得る殺虫剤の具体的な例としては、成長調整剤、光合成阻害剤、色素阻害剤、有糸分裂かく乱物質、脂質生合成阻害剤、細胞壁阻害剤、および細胞膜破壊剤を含むが、これらに限定はされない。本発明の組成物に使用される殺虫剤の量は、使用される殺虫剤の種類によって変わる。本発明の化合物または組成物とともに使用

10

20

30

40

50

され得る殺虫剤のより具体的な例としては、除草剤および成長調整剤、たとえば：フェノキシ酢酸、フェノキシプロピオン酸、フェノキシ酪酸、安息香酸、トリアジンおよびs-トリアジン、置換尿素、ウラシル、ベンタゾン、デスマディファム、メタゾール、フェンメジファム、ピリデート、アミトロール、クロマゾン、フルリドン、ノルフルラゾン、ジニトロアニリン、イソプロパリン、オリザリン、ペンディメタリン、プロジェアミン、トリフルラリン、グリフィオセート、グルフォシナート、スルホニル尿素誘導体、イミダゾリノン、ピリジンカルボン酸、クレトジム、ジクロホップメチル、フェノキサプロップエチル、フルアジホップ-p-ブチル、ハロキシホップメチル、キザロホップ、セトキシジム、ジクロベニル、イソキサベン、ならびに、ビピリジリウム化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

10

【0031】

本発明と共に用いられ得る殺菌剤組成物は、アルジモルフ、トリデモルフ、ドデモルフ、ジメトモルフ；フルシラゾール、アザコナゾール、シプロコナゾール、エポキシコナゾール、フルコナゾール、プロピコナゾール、テブコナゾール等；イマザリル、チオファネット、ベノミルカルベンダジム、クロロチアロニル、ジクロラン、トリフルオキシストロビン、フルキシストロビン、ジモキシストロビン、アゾキシストロビン、フルカラニル、プロクロラズ、フルスルファミド、アモキサドン、カプタン、マネブ、マンコゼブ、ドジシン、およびメタラキシルを含むが、それらに限定はされない。

【0032】

本発明の組成物と共に用いられる殺虫剤、幼虫駆除剤、ダニ殺虫剤および殺卵剤化合物は、バチルスチューリングエンシス、スピノサド、アバメクチン、ドラメクチン、レピメクチン、ピレトリン、カルバリル、ピリミカルブ、アルジカルブ、メトミル、アミトラズ、ホウ酸、クロルジメホルム、ノバルロン、ビストリフルロン、トリフルムロン、ジフルベンズロン、イミダクロプリド、ダイアジノン、アセフェート、エンドスルファン、ケレバン、ジメトエート、アジンホスエチル、アジンホスマチル、イソキサチオン、クロルピリホス、クロフェンテジン、ラムダ-シハロトリル、ペルメトリン、ビフェントリン、シペルメトリン等を含むが、これらに限定はされない。

20

【0033】

殺虫剤は、液体または固体であつてよい。固体である場合、適用に先立つて、溶媒または本発明の有機ケイ素生成物に可溶性であることが好ましく、そして、本発明の本発明の有機ケイ素生成物は、溶媒として、またはそのような溶解性のための界面活性剤として作用してもよく、また、追加の界面活性剤がこの機能を果たしてもよい。

30

【0034】

本発明の有機ケイ素生成物と併用する、農業用組成物に有用な農業用添加剤は、緩衝液、防腐剤、および当技術分野において知られる他の標準的な添加剤を含む。

【0035】

溶媒もまた、本発明の農業用組成物に含まれていてよい。これらの溶媒は、室温で液体状である。例えば、水、アルコール、芳香族溶媒、油（すなわち、鉱物油、植物油、シリコーンオイル等）、植物油の低級アルキルエステル、脂肪酸、ケトン、グリコール、ポリエチレングリコール、ジオール、パラフィン等を含む。特別な溶媒は、参照することによってここに組み込まれる、米国特許第5,674,832号に記載の通り、2,2,4-トリメチル1,1-3-ペンタンジオールおよびそのアルコキシル化型、またはn-メチル-ピロリドンである。

40

【0036】

また、該農業用組成物は、補助界面活性剤を含んでよい。有用な補助界面活性剤は、参照することによってここに組み込まれる、米国特許第5,558,806号；5,104,647号；および6,221,811号に記載の通り、超拡散を邪魔しない短鎖疎水性部位を任意で有していてよい。

【0037】

ここで、有用な補助界面活性剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性、両性

50

イオン性、高分子界面活性剤、或いはそれらのあらゆる混合物を含む。界面活性剤は、典型的には、炭化水素系、シリコーン系または炭化フッ素系である。

【0038】

有用な界面活性剤は、アルコキシレートを含み、特に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドの共重合体、およびそれらの混合物を含むブロック共重合体を含有する、アルコキシレート、特にエトキシレート、；アルキルアリルアルコキシレート、特にアルキルフェノールエトキシレートを含む、エトキシレートまたはプロポキシレートおよびそれらの誘導体；アリールアリールアルコキシレート、特にエトキシレートまたはプロポキシレートおよびそれらの誘導体；アミンアルコキシレート、特にアミンエトキシレート；脂肪酸アルコキシレート；脂肪族アルコールアルコキシレート；アルキルスルホネート；アルキルベンゼンおよびアルキルナフタレンスルホネート；硫酸化脂肪酸アルコール、アミンまたは酸アミド；イセチオン酸ナトリウムの酸エステル；スルホコハク酸ナトリウムのエステル；硫酸化またはスルホン酸化脂肪酸エステル；石油スルホネート；N-アシルサルコシネート；アルキルポリグリコシド；アルキルエトキシル化アミン等を含む。10

【0039】

界面活性剤の具体的な例示は、アルキルアセチレンジオール(SURFONYL-Air Products)、ピロリジン系界面活性剤(例えば、SURFADONE-LP 100-ISP)、硫酸2-エチルヘキシル、イソデシルアルコールエトキシレート(例えば、RHODASURF DA 530-Rhodia)、エチレンジアミンアルコキシレート(TETRONICS-BASF)、およびエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体(PLURONICS-BASF)およびジェミニ型界面活性剤(Rhodia)を含む。20

【0040】

好適な界面活性剤は、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体(EO/PO)；アミンエトキシレート；アルキルポリグリコシド；オキソトリデシルアルコールエトキシレート等を含む。

【0041】

一つの実施態様において、本発明の農業用組成物は、一つまたは複数の農薬成分を含む。好適な農薬成分は、限定はされないが、除草剤、殺虫剤、成長調整剤、抗黴剤、殺ダニ剤、ダニ駆除剤、肥料、生物製剤、植物栄養剤、微量栄養素、殺生物剤、パラフィン系鉱物油、メチル化種子油(すなわち、メチル化大豆油またはメチル化菜種油)、植物油(大豆油、菜種油等)、Choice(登録商標)(Love Land Industries、グリーリー、コロラド州)、Quest(Helena Chemical、コリアビル、テネシー州)等の水質調整剤、Surround(登録商標)(England hard Corp.)等の改質粘土、整泡剤、界面活性剤、湿润剤、分散剤、乳化剤、付着助剤、抗漂流飛散成分、および水を含む。30

【0042】

好適な農薬組成物は、一つまたは複数の上記成分を本発明の有機ケイ素生成物と混合することによるもの等の、当技術分野で知られる方法で、タンク混合または「容器入り」製剤のいずれかとして結合することによって作製される。用語「タンク混合」は、使用時に、少なくとも一つの農薬を水または油等のスプレー媒体に添加することを意味する。用語「容器入り」は、少なくとも一つの農薬成分を含む製剤または濃縮物を指す。該「容器入り」製剤は、その後、具体的には、タンク混合において、使用時に使用濃度に希釈してもよく、或いは希釈なしで使用しても良い。40

【0043】

一つの実施態様において、本発明の有機ケイ素生成物は、ローション、クリーム等のパーソナルケアエマルジョンにおいて使用されてよい。一般的に知られているように、エマルジョンは、少なくとも二つの不混和層を含み、そのうち一つの相は連続であり、他の相は非連続である。更に、エマルジョンは、様々な粘度を有する液体、または固体であって50

よい。加えて、エマルジョンの粒子サイズによっては、エマルジョンがマイクロエマルジョンになり得る。そして、十分に小さい時、マイクロエマルジョンは透明となり得る。更に、エマルジョンのエマルジョンを作製することもまた可能であり、そしてこれらは多重エマルジョンとして一般的に知られている。これらのエマルジョンは、例えば：

- 1) 非連続相が水を含有し、連続相が本発明の有機ケイ素生成物を含有する水溶性エマルジョン；
- 2) 連続相が水を含有し、非連続相が本発明の有機ケイ素生成物を含有する水溶性エマルジョン；
- 3) 非連続相が非水溶性水酸化溶媒を含有し、連続相が本発明の有機ケイ素生成物を含有する非水性エマルジョン
- 4) 連続相が非水性ヒドロキシル有機溶媒を含有し、非連続層が本発明の有機ケイ素生成物を含有する非水性エマルジョン

【0044】

シリコーン相を含む非水性エマルジョンが、米国特許第6,060,546号および米国特許第6,271,295号に記載されており、その開示は、参照することによってここに組み込まれる。

【0045】

ここで、用語「非水性ヒドロキシル有機化合物」は、室温、例えばおよそ25℃、およびおよそ1気圧で液体である、アルコール、グリコール、多価アルコールおよび高分子グリコールおよびそれらの混合物が例示される、水酸基を含有する有機化合物を意味する。該非水性ヒドロキシル有機溶媒は、室温、例えば、およそ25℃、およびおよそ1気圧で液体である、アルコール、グリコール、多価アルコールおよび高分子グリコールおよびそれらの混合物を含む、水酸基を含有する有機化合物からなる群より選択される。好ましくは、非水性ヒドロキシル有機溶媒は、エチレングリコール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブチレングリコール、イソブチレングリコール、メチルプロパンジオール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン共重合体、およびそれらの混合物からなる群より選択される。

【0046】

シリコーンのみの相、シリコーン相を含む非水性混合物、シリコーン相を含む水性混合物、水中油型エマルジョン、油中水型エマルジョン、または二つのいずれかの非水性エマルジョンまたはそれらのバリエーションのいずれであっても、望ましい形状が達成されれば、得られる物は大抵、付着性および肌触りの良さが改善したクリームまたはローションである。ヘアケア、スキンケア、制汗剤、日焼止め、化粧品、カラー化粧品、防虫剤、ビタミンおよびホルモン輸送担体、香料担体等の製剤に配合してもよい。

【0047】

本発明の有機ケイ素生成物およびそれから誘導される本発明のシリコーン組成物が使用されるパーソナルケア用途は、皮膚に塗布する医薬組成物の局所適用のドラッグデリバリーシステムに加えて、デオドラント、制汗剤、制汗／デオドラント、シェービング製品、化粧水、保湿剤、化粧液、浴用化粧品、クレンジング製品、シャンプー、コンディショナー、ムース、スタイリングジェル、ヘアスプレー、毛髪染料、ヘアカラー製品、ヘアブリーチ、ウェーブ製品、ヘアストレートナー等のヘアケア製品、マニキュア液、マニキュアの除光液、ネイルクリームおよびローション、甘皮柔軟剤等のマニキュア製品、日焼止め等の保護クリーム、防虫剤、およびアンチエイジング化粧品、口紅、ファンデーション、フェイスパウダー、アイライナー、アイシャドー、ほお紅、化粧品、マスカラ等のカラー化粧品、およびシリコーン成分が通常添加される他のパーソナルケア配合物を含むが、それらに限定はされない。

【0048】

好ましい実施態様において、本発明のパーソナルケア組成物は、更に一つまたは複数の

10

20

30

40

50

パーソナルケア成分を含有する。好適なパーソナルケア成分は、例えば、皮膚軟化剤、モイスチャーライド、保湿剤、例えば、オキシ塩化ビスマス、二酸化チタン被覆マイカ等の真珠光沢顔料を含む顔料、着色剤、香料、殺生物剤、防腐剤、抗酸化剤、抗菌剤、抗真菌薬、制汗剤、エクスフォリエント、ホルモン、酵素、医薬品、ビタミン、塩、電解質、アルコール、ポリオール、紫外線放射に対する吸収剤、植物抽出物、界面活性剤、シリコーンオイル、オーガニックオイル、ワックス、塗膜形成剤、例えば、フュームドシリカ、シリカ水和物等の増粘剤、例えば、タルク、カオリン、デンプン、加工デンプン、マイカ等の粒状充填材、ナイロン、例えば、ベントナイト、有機変性粘土等の粘土を含む。

【0049】

好適なパーソナルケア組成物は、例えば、一つまたは複数の上記成分を有機ケイ素生成物と混合することによるもの等、当技術分野において知られる方法で、混合することによって作られる。好適なパーソナルケア組成物は、一層の形状、または、例えば、油中水中油エマルジョン、水中油中水型エマルジョン等の多重エマルジョンに加えて、シリコーン相が非連続相または連続相のいずれであってもよい、油中水型、水中油型、および無水物エマルジョンを含むエマルジョン形状であってよい。

10

【0050】

一つの有用な実施態様において、制汗剤組成物は、本発明の有機ケイ素生成物、および一つまたは複数の有効な制汗剤を含む。好適な制汗剤は、例えば、人に用いる市販の制汗製剤に関する、米国食品医薬品局の1993年10月10日の研究論文に挙げられたカテゴリーIの活性制汗成分を含む。例えば、アルミニウムクロロハイドレート等のハロゲン化アルミニウム、ヒドロキシハロゲン化アルミニウム、およびそれらの、例えば、アルミニウム-ジルコニウムクロロハイドレート、例えば、アルミニウムジルコニウムテトラクロロヒドレックスグリシン等のアルミニウムジルコニウムグリシン錯体等の、ジルコニウムオキシハロゲン化物およびジルコニウムヒドロキシハロゲン化物との錯体または混合物である。

20

【0051】

他の有用な実施態様において、スキンケア組成物は、例えば、シリコーンオイル、オーガニックオイル等の有機ケイ素生成物、およびビヒクリを含む。任意で、該スキンケア組成物は、例えば、トリグリセリドエステル、ワックスエステル、脂肪酸のアルキルまたはアルケニルエステル、多価アルコールエステル等の保湿剤、および、例えば、顔料、例えば、ビタミンA、ビタミンCおよびビタミンE等のビタミン、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、オキシベンゾン、メトキシ桂皮酸オクチル、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、p-アミノ安息香酸、ジメチル-p-アミノ安息香酸オクチル等の日焼防止または日焼止め化合物等の、スキンケア組成物において一般的に使用される既知の成分の一つまたは複数を更に含む。

30

【0052】

別の有用な実施態様において、例えば、口紅、化粧品、マスカラ組成物等のカラー化粧品は、有機ケイ素生成物、および顔料、水溶性染料、脂溶性染料等の着色剤を含む。

【0053】

他の有用な実施態様において、本発明の組成物は、香材と共に使用される。これらの香材は、そのままの化合物またはカプセル化されたもののかのいずれかである、香化合物、カプセル化香化合物、或いは放香化合物であってよい。本発明の組成物と特に相性が良いのは、米国特許第6,046,156号；6,054,547号；6,075,111号；6,077,923号；6,083,901号；および6,153,578号（これら全ては、参照することによってここに具体的に組み込まれる）に開示される、放香ケイ素を有する化合物である。

40

【0054】

一つの実施態様において、本発明によって得られる有機ケイ素生成物は、ポリウレタンフォームにおいて界面活性剤として使用される。そのような有機ケイ素界面活性剤は、柔軟ポリウレタンフォーム、剛性ポリウレタンフォーム、高反発（成形）ポリウレタンフォ

50

ーム等に用いられる。界面活性剤は、発泡ポリウレタンポリマーの特性を変更するために用いられる。発泡体において、それらは、崩壊および背面空隙を防ぐために、液体成分を乳化、セルサイズを調整、そしてセル構造を安定化するために使用される。ポリウレタン製品は、多くの用途を有し、ポリウレタン製品の世界消費の3/4を超えるのが、発泡体形状である。柔軟発泡体の主な用途は、は、マットレス、家具、自動車の座席、カーベット下敷、繊維製品の詰め物等である。硬い発泡体は、殆どの冷蔵庫、冷凍庫の金属およびプラスチック壁の内部、或いは建設分野における断熱パネルの場合は、紙、金属および他の表面物質の裏側に用いられる。高反発(成形)発泡体は、高反発発泡クッションにおいて広く使用される。

【0055】

10

本発明の一つの実施態様によると、有機ケイ素生成物は、ポリウレタン発泡性組成物のポリオール100部に対して0.1~4.0部の範囲、好ましくは該発泡性組成物のポリオール100部に対して0.5~2.0部の範囲の量で、ポリウレタン発泡性組成物において使用される。

【0056】

20

本発明の実施態様によれば、ポリウレタンフォームは、フォーム形成組成物の機械発泡またはホイッピングによって得られるが、発泡剤を組成物に添加してもよい。好適な発泡剤が当技術分野においてよく知られている。該発泡剤の中で、特に有用なものは、化学的発泡剤、例えば、水およびギ酸である。イソシアネートと反応性があり、そして、イソシアネートとの反応においてガスを発生する発泡剤は、ポリオール材料100部に基づいて0~3部の量で、水；ポリオール材料100部に基づいて0~2部の量で、ギ酸等の化合物を含む。

【0057】

他の任意の補助発泡剤は、熱による揮発性ガスを出しながら、揮発または分解する化学物質でよい。そのような発泡剤の使用の一つの実施態様は、発泡体のオープンでの熱硬化、或いは他の外部熱誘導硬化プロセスの間揮発性ガスを生産し得るものである。この追加の発泡剤は、機械発泡および/またはイソシアネート反応性発泡剤との化学的発泡によって得られる発泡体密度よりも発泡体密度を低下させるために使用される。

【0058】

30

他の任意の成分は、当技術分野において知られる量の充填材、例えば、無機充填材または充填材の組み合わせを含む。充填材は、密度修正、機械特性、吸音性、難燃性等の物理特性の向上、或いは経済的改善を伴う利点を含む他の利点の為のものを含み、例えば、製造された発泡体のコストを低減する炭酸カルシウムまたは他の充填材、アルミナ三水和物または他の難燃性充填材、吸音のために用いる硫酸バリウムまたは他の高密度充填材、発泡体密度をまた更に低下させ得るガラスまたはポリマー等の材料の微小球等を含む。フォーム硬度または剛性または曲げ弾性率等の機械特性を変更するために用いられる、アスペクト比の高い充填材は：粉碎ガラス纖維またはグラファイト纖維等の人工纖維；ウォラストナイト等の天然鉱物纖維；羊毛等の動物性の天然纖維または綿等の植物性の天然纖維；粉碎ガラス等の人工の板状充填材；マイカ等の天然鉱物板状充填材；粉碎ガラス纖維またはグラファイト纖維等の人工纖維、ウォラストナイト等の天然鉱物纖維、羊毛等の動物性の天然纖維および/または綿等の植物性の天然纖維、および/または粉碎ガラス等の人工の板状充填材および/またはマイカ等の天然鉱物板状充填材を含む板状強化材を含むリストからの纖維強化剤、を含み得る。該ポリウレタンフォームは、有機難燃または防火剤；抗酸化剤；熱または熱酸化分解防止剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、または熱、光および/または化学分解を防止するために添加され得るあらゆる他の添加剤；帯電防止剤；抗菌剤；およびガス退色防止剤に加えて、あらゆる顔料、色合いまたは着色剤の添加を含んでよい。

【0059】

40

ポリウレタン発泡組成物の機械的発泡操作は、Oakes混合機、Firestone混合機等の高せん断混合機器、および同様の機器で行われる。本発明の一つの実施態様に

50

よると、微細セルポリウレタンフォームは、ポリウレタンフォーム形成組成物成分をその中で高せん断混合することを利用して機械的発泡フォームを作るプロセスによって作製される。ある成分は、高せん断混合機での他の成分の添加に先立って、予備配合物へバッチ混合プロセスで予備混合してよい。更に、成分は、高せん断混合機または混合プロセスに入る前に、低せん断混合機を用いて予備混合してもよい。更に、ある成分は、他の成分が混合ヘッド（mix head）に入る同じ位置で、または種々の混合プロセス完成度を表す混合機内の位置において、高せん断混合プロセスまたは混合機に添加してよい。本発明の有機ケイ素生成物を含有する発泡ポリウレタンフォームは、既知および従来の方法によって硬化する（すなわち、ウレタンおよび場合によっては尿素反応を完了する）。

【0060】

10

大気、窒素、二酸化炭素等の気体は、成分の混合物に注入、または混合成分の表面上方から捕獲によって引き込むことが出来る。該気体はまた、圧力をかけて高せん断ミキサーへ注入してもよい。ミキサーは、上記のものまたは混合中に高せん断条件を作り出す、他の同様な装置を含む。

【0061】

本発明の組成物の用途は、農業用、パーソナルケア用組成物、およびポリウレタンフォーム組成物に限定されない。石油およびガス生産、ワックス、研磨剤および本発明の組成物で処理される織物等の他の用途がまた期待される。

【0062】

20

ホームケア用とは、洗濯洗剤および柔軟剤、食器用洗剤、木材および家具の艶出し剤、床磨き剤、浴槽およびタイル用洗剤、トイレ用洗剤、硬質表面洗浄剤、窓ガラス用洗剤、くもり止め、排水管洗浄剤、自動食器洗い機用洗剤および被覆剤、カーペット専用洗剤、予洗染み抜き剤、錆び取り剤、およびスケール除去剤を含む。

【0063】

有機ケイ素系プラスチック添加剤がプラスチック材料の透明性を顕著に改善する場合、本発明の有機ケイ素生成物はまた、プラスチック添加剤組成物における成分としても用いられる。

【0064】

下記の実施例において、次の手順を用いた。

【0065】

30

バッチ実験手順

メカニカルスターーラー、窒素バージ、水コンデンサー、および温度制御の為の熱電対を備えた四ツロフラスコに、計算値の反応体、および適当量の不均一系触媒固体を入れた。制御された温度および圧力で、制御された時間、反応を行った。

【0066】

固定床実験手順

実験用固定床ヒドロシリル化設備の仕様は次のとおりである：供給容器に計算量の反応体を入れ、機械的攪拌システムを用いてよく混合した。よく混合した混合物を供給ラインおよびポンプを通じて固定床カラムの頂点へと供給（設定された供給速度で）した。カラムを特定の温度に設定し、内部充填不均一系固体触媒はヒドロシリル化反応を触媒した。原料が固定床反応器へ進む前に小さな予備加熱セクションがあった。固定床は、二つの異なる操作モードを備え：連続式シングルパスモードまたはバッチ再循環モード（三方弁で制御される）の何れかであった。固定床カラム内部の圧力低下を観察するために、カラム入口（頂点）前に圧力計があった。カラムの出口（下部）は、大気に開いており、保護のためN₂バイパスを備える。カラム内部の顕著な圧力上昇を防ぐために、カラム入口（頂点）前に圧力安全弁があった。供給容器もまた、保護のためにN₂バイパスを有した。

【0067】

固定床カラムは、温度制御用反応器の中央に熱電対を有する、小さいステンレス鋼カラムであった。カラムを加熱テープで覆った。熱電対および温度制御装置に加えて、加熱テープは固定床カラムの温度を制御可能であった。カラムは、内径1.5cmおよび有効充

40

50

填長さ 14 cm であった。総有効充填容積は、約 24.7 cm³ であった。充填不均一系固体触媒 (Johnson Matthey 製の 3.6 重量% Pt / シリカ球) の重量は、充填密度約 0.508 g/cm³ で 12.55 グラムであった。触媒球体は、約 1 mm (直径) の粒子サイズを有する。ステンレス鋼ビーズ、グラスワールおよび保持スクリーン (retaining screen) は、カラム内で均一な液体流量分布を提供するため、そして保持の目的で、カラムの両端に存在した。室内実験において、ステンレス鋼ビーズ層は、均一および均等な液体流量分布をカラム全体の内部に提供するために、入口部 (頂点) に用いられる。

【0068】

本開示において、以下の専門用語が用いられる：

10

オルガノシロキサンヒドロシリル化反応の転換率は、下記等式 (1) :

$$[1] \text{ 転換率} = \frac{\text{反応混合物中の最初の SiH 濃度} - \text{反応混合物中の最終の SiH 濃度}}{\text{反応混合物中の最初の SiH 濃度}}$$

に基づいて計算される。

連続式シングルパスモードとして、固定床ヒドロシリル化プロセスを用いる場合、「スペースタイム」は、下記等式 (2) :

$$[2] \text{ スペースタイム} = \frac{\text{固定床反応器の総容積}}{\text{液体流の流速}}$$

20

に基づいて計算される。

【0069】

ここで留意すべきは、「スペースタイム」は、実際の「滞留時間」ではないことである。「滞留時間」の定義として、分子は、「固定床反応器の総容積」の代わりに「固定床反応器のボイドスペース」であるべきである。しかしながら、発明者らは、固定床反応器の正確なボイドスペースを測定していないため、等式 (2) に示すように、「スペースタイム」は、ここで滞留時間を定義するために用いられる。

ここで計算される「スペースタイム」は、実際の「滞留時間」より長い。

30

【0070】

連続式シングルパスモードとして、固定床ヒドロシリル化プロセスを用いる場合、「スペースタイム収率」は、下記等式 (3) :

$$[3] \text{ スペースタイム収率} = \frac{\text{液体流の流速}}{\text{充填触媒ビーズの重量}}$$

に基づいて計算される。

【0071】

バッチ再循環モードとして、固定床ヒドロシリル化プロセスを用いる場合、「スペースタイム」は、下記等式 (4) :

$$[4] \text{ スペースタイム} = \frac{\text{固定床反応器の総容積} \times \text{総再循環時間}}{\text{バッチの容積}}$$

40

に基づいて計算される。

【0072】

ここで留意すべきは、「スペースタイム」は、実際の「滞留時間」ではないことである。「滞留時間」の定義の場合、分子は、「固定床反応器の総容積」の代わりに「固定床反応器のボイドスペース」であるべきである。しかしながら、発明者らは、固定床反応器の

50

正確なボイドスペースを測定していないため、等式(4)に示すように、「スペースタイム」は、ここで滞留時間を定義するために用いられる。ここで計算される「スペースタイム」は、実際の「滞留時間」より長い。

【0073】

バッチ再循環モードとして、固定床ヒドロシリル化プロセスを用いる場合、「スペースタイム収率」は、下記等式(5)：

$$[5] \quad \text{スペースタイム収率} = \frac{\text{バッチの重量}}{\text{総再循環時間} \times \text{充填触媒ビーズの重量}}$$

10

に基づいて計算される。

【0074】

本発明で用いられる不均一系触媒は、下記材料から得られた：

Johnson Matthey 製の 5 重量% Pt / アルミナ粉末

Johnson Matthey 製の 3.6 重量% Pt (0) / シリカ球 (約 1 mm)

5.75 重量% Pt (IV) / シリカ球 (315 ~ 500 μm (ベンダーからの粒子サイズデータ))：下記手順に従って自製：

5.12 グラムの官能化シリカゲルタイプの細孔性支持体材料 (粒子径：315 ~ 500 μm、供給源：Phosphonics LTD. 製)、138.39 グラムのエタノール、および 0.915 グラムの塩化白金酸水和物固体 (40.06% Pt) をボット中でよく混合し、該混合物を 78 度で 3 時間還流した。得られた固体触媒をろ過し、エタノールで一回、メタノールで更に 3 回洗浄した。得られた固体触媒を 80 度で二時間真空乾燥し、最終的に 5.33 グラムの固体触媒を得た。得られた固体触媒は、官能化シリカゲル上に、誘導結合プラズマ質量分析法を用いて分析された 5.75 重量% の白金重量を有する。

20

【0075】

色度は、ASTM D1209 に定義されるように、Pt / Co 値によって測定される。

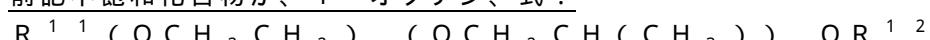
本発明は、以下の態様を開示する。

<1> 安定した低い色度を有し、貯蔵中に黒色粒子を形成することのない、有機ケイ素生成物を作製するプロセスであって、該プロセスが：

30

(a) 不飽和化合物を反応性 Si - H 結合を有するケイ素化合物と、ヒドロシリル化条件下、反応域において不均一系貴金属触媒の存在下で反応させ、40 Pt / Co 未満の色度を有する有機ケイ素生成物を提供するステップ；(b) 不均一系貴金属触媒を有機ケイ素生成物から分離するステップ；および(c) 不均一系貴金属触媒を回収するステップを含み、

前記不飽和化合物が、1-オクテン、式：



(式中、R^{1,1} が 2 ~ 10 の炭素原子 (種) を有する不飽和有機基であり；

R^{1,2} が水素またはポリエーテルキャッピング基であり；

40

m = 0 ~ 100 であり；

n = 0 ~ 100 であり、但し、m + n が少なくとも 1 である)

を有するポリオキシアルキレン、オイゲノール、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸アリル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリルアミン、アクリロニトリル、および塩化アリルからなる群より選択され、

該有機ケイ素生成物は、パーソナルケア組成物、農業用組成物、ホームケア組成物、ポリウレタンフォーム組成物またはプラスチック添加剤組成物の少なくとも一つにおける成分である、

プロセス。

<2> ステップ b) およびステップ c) を、蒸留または液化無しで行う、前記 <1> に

50

記載のプロセス。

< 3 > 生成物の色度が、30 Pt / Co 未満である、前記<1>又は<2>に記載のプロセス。

< 4 > 生成物の色度が、20 Pt / Co 未満である、前記<1>～<3>の何れか1項に記載のプロセス。

< 5 > 生成物の色度が、10 Pt / Co 未満である、前記<1>～<4>の何れか1項に記載のプロセス。

< 6 > ケイ素化合物が、式：



(式中、

10

R¹ および R² が 1 ~ 5 の炭素原子を有する同一または異なるアルキル基であり；

X がハロゲン元素であり；

u = 0 ~ 3 であり；

v = 0 ~ 3 であり；

w = 0 ~ 3 であり、

但し、u + v + w が少なくとも 1、そして最大で 3 である）

を有するシランである、前記<1>～<5>の何れか1項に記載のプロセス。

< 7 > シランが、R² がエチル、u が 0、v が 3、そして w が 0 である、トリエトキシシランである、前記<6>に記載のプロセス。

< 8 > ケイ素化合物が、式：

20



(式中、

M = (R³) (R⁴) (R⁵) SiO_{1/2} であり；

M' = (R⁶) (R⁷) HSiO_{1/2} であり；

D = (R⁸) (R⁹) SiO_{2/2} であり；

D' = (R¹⁰) HSiO_{2/2} であり；そして

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ は、1 ~ 5 の炭素原子を有する同一または異なるアルキルまたはアルコキシル基であり；

a = 0 または 1 であり；

b = 0 または 1 であり、但し、a + b = 1 であり；

30

c = 0 ~ 1 0 0 であり；

d = 0 ~ 1 0 0 であり、但し、c + d が少なくとも 1 であり；

e = 0 または 1 であり；そして

f = 0 または 1 であり、但し、e + f = 1 である）

を有するシロキサンである、前記<1>～<5>の何れか1項に記載のプロセス。

< 9 > ケイ素化合物が、式 M D' M (式中、R³、R⁴、R⁵ および R¹⁰ の各々がメチル、a が 1、c が 0、d が 1、そして e が 1 である) を有する、前記<8>に記載のプロセス。

< 10 > ケイ素化合物が、式 M' D₄₋₅ M' (式中、R⁶、R⁷、R⁸ および R⁹ の各々がメチル、b が 1、c が 4 5、d が 0、そして f が 1 である) を有する、前記<8>に記載のプロセス。

40

< 11 > ケイ素化合物が、式 M' D₁₋₅ M' (式中、R⁶、R⁷、R⁸ および R⁹ の各々がメチル、b が 1、c が 1 5、d が 0、そして f が 1 である) を有する、前記<8>に記載のプロセス。

< 12 > ケイ素化合物が、式 M D₂ D' M (式中、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹ および R¹⁰ の各々がメチル、a が 1、c が 2、d が 1、そして e が 1 である) を有する、前記<8>に記載のプロセス。

< 13 > ケイ素化合物が、式 M D₁₋₃ D' M (式中、R³、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹ および R¹⁰ の各々がメチル、a が 1、c が 1 3、d が 5、そして e が 1 である) を有する、<8>に記載のプロセス。

50

< 1 4 > ケイ素化合物が、ケイ素ポリマーである、前記 < 1 > ~ < 5 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 1 5 > 前記式のポリオキシアルキレンが、式中、R¹⁻¹がアリル、R¹⁻²がメチル、mが3、そしてnが0である、アリルメトキシトリエチレングリコールエーテルである、前記 < 1 > ~ < 1 4 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 1 6 > 前記式のポリオキシアルキレンが、OH基で終結するアリルポリオキシエチレンであり、式中、R¹⁻¹がアリル、R¹⁻²が水素、mが7.5、そしてnが0である、前記 < 1 > ~ < 1 4 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 1 7 > 前記式のポリオキシアルキレンが、OCH₃基で終結するアリルポリオキシエチレンであり、式中、R¹⁻¹がアリル、R¹⁻²がメチル、mが7.5、そしてnが0である、前記 < 1 > ~ < 1 4 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 1 8 > 不飽和化合物が、1-オクテン、前記式を有するポリオキシアルキレン、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸アリル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリルアミン、アクリロニトリル、および塩化アリルからなる群より選択される、前記 < 1 > ~ < 1 7 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 1 9 > 不飽和化合物が、オイゲノールである、前記 < 1 > ~ < 1 4 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 2 0 > 貴金属触媒が、有機高分子支持体、または活性炭、官能化または非官能化シリカ、アルミナ、ゼオライト、ナノ粒子等からなる群より選択される無機支持体上に担持されたPt、Pd、Rh、Ru、IrおよびOsからなる群より選択される貴金属を含む、前記 < 1 > ~ < 1 9 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 2 1 > 貴金属触媒が、1.0mmの粒子径を有するシリカ球に支持された白金、アルミナ粉末に支持された白金、300~500μmの粒径を有するシリカゲルに支持された白金を含む、前記 < 2 0 > に記載のプロセス。

< 2 2 > 該ヒドロシリル化が、バッチプロセスで行われる、前記 < 1 > ~ < 2 1 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 2 3 > 有機ケイ素生成物からの不均一系貴金属触媒の分離が、ヒドロシリル化反応が完了した後ろ過またはデカンテーションにより行われる、前記 < 2 2 > に記載のプロセス。

< 2 4 > ヒドロシリル化の反応条件が、25~200の温度、最大500psigの圧力、5分間~1週間のバッチ時間、および1~5000ppm Ptのバッチ内容物中の触媒濃度を含む、前記 < 2 2 > 又は < 2 3 > に記載のプロセス。

< 2 5 > 該ヒドロシリル化が、連続式固定床反応器中で行われる、前記 < 1 > ~ < 2 1 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 2 6 > 固定床反応器で作られた有機ケイ素生成物が、貴金属触媒を有さず、そして分離ステップを必要としない、前記 < 2 5 > に記載のプロセス。

< 2 7 > ヒドロシリル化の反応条件が、25~200の反応域温度、最大500psigの圧力、1分間~24時間の滞留時間を含む、前記 < 2 5 > 又は < 2 6 > に記載のプロセス。

< 2 8 > 貴金属の回収が、蒸留無しで完了する、前記 < 1 > ~ < 2 7 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 2 9 > 貴金属の回収が、焼却によって完了する、前記 < 1 > ~ < 2 8 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 3 0 > 有機ケイ素生成物がオルガノシロキサン生成物である、前記 < 1 > ~ < 2 9 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

< 3 1 > 有機ケイ素生成物がオルガノシラン生成物である、前記 < 1 > ~ < 2 9 > の何れか 1 項に記載のプロセス。

【 0 0 7 6 】

以下は、下記実施例中で使用された反応体の化学構造である。

【 0 0 7 7 】

10

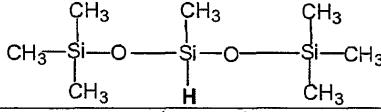
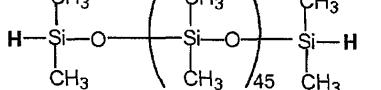
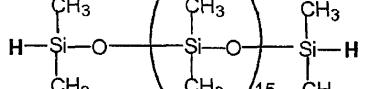
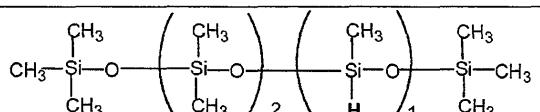
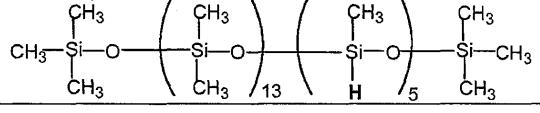
20

30

40

50

化学構造

MD'M	
M'D ₄₅ M'	
APEG-350-OMe	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n-\text{OCH}_3$
M'D ₁₅ M'	
APEG-350R	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n-\text{OH}$
MD ₂ D' ₁ M	
MD ₁₃ D' ₅ M	

10

20

【実施例】

【0078】

以下の実施例により本発明を説明するが、本発明はそれらに限定されない。比較例は、比較の目的で提供されるが本発明を説明するものではない。

【0079】

比較例 1

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

反応体：MD'M (206グラム) および1-オクテン (113グラム超)

触媒：3.3% 塩化白金酸 (CPA、H₂PtCl₆・6H₂O) のエタノール溶液 (0.128グラム、5ppm Pt換算)

反応温度：80～90

圧力：大気圧

手順：まず、MD'Mをバッチ反応器に入れ、80に加熱した。

CPA触媒を添加してすぐ、反応の発熱を制御しながら、1-オクテンを反応器に供給した。1-オクテン添加後、反応器を80で更に2時間保ち、反応を完了させた。

結果：

転換率：86.2%

生成物の色度：110Pt/Co

ろ過生成物中のPt濃度：5ppm

40

1-オクテンの異性化：最初の全1-オクテンの5.36%

(1) CPA触媒が反応の終わりに反応性を失ったため、該反応は、低い転換率を示し、そして反応を完了させるためには追加のCPAが必要となるだろう。(2) 生成物は、高い色度と高い白金濃度を示した。(3) 数ヶ月間、時には僅か数日間のサンプル貯蔵の後に黒色粒子の形成が認められ、顧客の著しい苦情をもたらし得る。(4) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

【0080】

実施例 1 A

本実施例は、本発明を説明するものであり、バッチプロセスとして行った。

反応体：MD'M (412グラム) および1-オクテン (226グラム超)

50

触媒：Johnson Matthey 製の 3.6% Pt (0) / シリカ球 (0.09 グラムの固体ビーズ、5 ppm Pt 換算)

反応温度：110

圧力：大気圧

手順：まず、MD'M および触媒ビーズをバッチ反応器に入れ、110 に加熱した。反応の発熱を制御しながら、1-オクテンを反応器に供給した。1-オクテン添加後、反応器を 110 で更に 1~2 時間保ち、反応を完了させた。

結果：

転換率：99.8%

生成物の色度：6 Pt / Co

ろ過生成物中の Pt 濃度：0.19 ppm

1-オクテンの異性化：最初の全 1-オクテンの 5.07%

(1) 不均一系触媒が反応中に反応性を失わなかったため、該反応は高い転換率を示した。
(2) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。
(3) 経時的な黒色粒子の形成および顧客の苦情が解消され得る。
(4) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。
(5) CPA の代わりに不均一系触媒を使用することで、僅かに減少した 1-オクテンの異性化が認められた。

【0081】

実施例 1B

本実施例は、本発明を説明するものであり、図 2 に示すように、バッチ再循環モードで固定床プロセスとして行った。

バッチ中の反応体：MD'M (653 グラム) および 1-オクテン (347 グラム超)

総バッチサイズ：1000 グラムまたは 1282 cm³

固定床中の充填触媒：Johnson Matthey 製の 3.6% Pt (0) / シリカ球

固定床中の総充填容積：24.7 cm³

充填触媒の重量：12.55 グラム

充填密度：0.508 g / cm³

固定床反応器温度：110

圧力：大気圧

混合物再循環速度：2.68 グラム / 分または 3.44 cm³ / 分

総再循環時間：53.5 時間

結果：

転換率：98.4%

生成物の色度：3 Pt / Co

生成物中の白金濃度 0.27 ppm

スペースタイム：61.8 分

スペースタイム収率：1.49 グラム生成物 / (時間・グラム触媒ビーズ)

【0082】

比較例 2

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

反応体：M'D_{4.5}M' (364 グラム) およびオイゲノール (36 グラム超)

触媒：3.3% 塩化白金酸 (CPA、H₂PtCl₆ · 6 H₂O) のエタノール溶液 (0.08 グラム、2.5 ppm Pt 換算)

反応温度：90

圧力：大気圧

手順：M'D_{4.5}M' およびオイゲノールをバッチ反応器に入れ、90 に加熱した。温度が 90 に達した後、CPA 触媒を添加し、反応器の発熱が 116 に上昇した。反応の発熱の後、反応器を 90 で更に 1.5 時間保ち、反応を完了させた。

結果：

10

20

30

40

50

転換率：99.9%

生成物の色度：120 Pt / Co

ろ過生成物中のPt濃度：2.5 ppm

オイゲノールの異性化：最初の総オイゲノールの9.5%

(1) 生成物は、高い色度および高い白金濃度を示した。(2) 数ヶ月間、時には数日間のサンプル貯蔵の後に黒色粒子の形成が認められ、顧客の著しい苦情をもたらし得る。(3) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

【0083】

実施例2A

本実施例は、本発明を説明するものであり、バッチプロセスとして行った。

10

反応体： $M'D_{\frac{4}{5}}M'$ (1093グラム) およびオイゲノール (107グラム超)

触媒：Johnson Matthey 製の3.6% Pt (0) / シリカ球 (0.084
グラムの固体ビーズ、2.5 ppm Pt)

反応温度：120

圧力：大気圧

手順： $M'D_{\frac{4}{5}}M'$ 、オイゲノール、および触媒ビーズをバッチ反応器に入れ、120
に加熱した。反応の発熱の後、反応器を120で更に1~2時間保ち、反応を完了させた。

結果：

転換率：96.8%

20

生成物の色度：6 Pt / Co

ろ過生成物中のPt濃度：0.02 ppm

オイゲノールの異性化：最初の総オイゲノールの0.9%

(1) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。(2) 経時的な黒色粒子の形成および顧客の苦情が解消され得る。(3) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。(4) CPAの代わりに不均一系触媒を使用することで、オイゲノール異性化が顕著に減少した。故に、より少ないオイゲノール余剰分が使用され、それによって原料の顕著な節約および廃棄物生成の著しい低減が出来る。

【0084】

30

実施例2B

本実施例は、本発明を説明するものであり、図2に示すように、バッチ再循環モードで固定床プロセスを行った。

バッチ中の反応体： $M'D_{\frac{4}{5}}M'$ (915グラム) およびオイゲノール (85グラム超)

総バッチサイズ：1000グラムまたは 1044 cm^3

固定床中の充填触媒：Johnson Matthey 製の3.6% Pt (0) / シリカ球

固定床総容積：24.7 cm³

充填触媒の重量：12.55グラム

40

充填密度：0.508 g / cm³

固定床反応器温度：110

圧力：大気圧

混合物再循環速度：2.75グラム / 分または 2.87 cm^3 / 分

総再循環時間：25時間

結果：

転換率：97.6%

生成物の色度：13 Pt / Co

生成物中の白金濃度：0.24 ppm

オイゲノールの異性化：最初の総オイゲノールの2.15%

50

スペースタイム：35.5分

スペースタイム収率：3.19グラム生成物／(時間・グラム触媒ビーズ)

【0085】

実施例2C

本実施例は、本発明を説明するものであり、図1に示すように、連続式シングルパスモードで固定床プロセスで行った。本実施例は、三部構成で行った。

パートI：

反応体混合物： $M'D_{4.5}M'$ およびオイゲノール(化学量論値を10%モル超える)

固定床中の充填触媒：Johnson Matthey製の3.6%Pt(0)シリカ球

10

固定床の総容積：24.7cm³

充填触媒の重量：12.55グラム

充填密度：0.508g/cm³

圧力：大気圧

固定床反応器温度：132

反応は、下記表1に示すように、三種の異なる供給速度を用いて行った。

【0086】

【表1】

反応体混合物供給速度 g/min (cm ³ /min)	2.46 (2.57)	3.00 (3.13)	3.44 (3.59)
スペースタイム(分)	9.6	7.9	6.9
転換率	96.70%	96.02%	95.12%
スペースタイム収率 (グラム生成物/(時・グラム触媒ビーズ))	11.76	14.34	16.45
オイゲノール異性化 (最初の総オイゲノールの)	1.41%	N/A	1.50%

20

【0087】

連続式シングルパスモード工程では、供給速度の上昇(スペースタイムの低下)が転換率の低下をもたらした。

30

【0088】

パートII：

オイゲノールがその化学量論値を7.2モル%超える以外は、パートIと同様の反応であり、

反応体混合物供給速度：2.40グラム/分または2.51cm³/分、

スペースタイム=9.8分間、

スペースタイム収率=11.47グラム生成物／(時間・グラム触媒ビーズ)
であった。

反応は、三種の異なる温度で行われ、表2に示す結果であった：

40

【0089】

【表2】

固定床反応器温度	132 °C	140 °C	150 °C
転換率	95.61%	97.01%	97.37%
オイゲノール異性化 (最初の総オイゲノールの)	1.32%	1.64%	1.84%

50

【0090】

表2から分かるように、連続式シングルパスモード工程では、反応温度の増大が転換率の上昇およびオイゲノール異性化の増加をもたらした。

【0091】

パートIII：

固定床反応器温度：140

反応体混合物供給速度：2.50グラム／分または $2.61\text{ cm}^3/\text{分}$ 、

スペースタイム = 9.5分間、

スペースタイム収率 = 11.95グラム生成物／(時間・グラム触媒ビーズ)

である以外は、パートIと同様の反応

反応は、三種の異なる過量のオイゲノールを用いて行った。結果を表3に示す：

【0092】

【表3】

化学量論値を超える オイゲノールモル%	5 mol%	10 mol%	15 mol%
転換率	94.31%	97.48%	98.86%
オイゲノール異性化 (最初の総オイゲノールの)	1.58%	1.83%	N/A

10

【0093】

連続シングルパスモード工程では、増加した過剰量のオイゲノールが転換率の上昇をもたらした。バッチ再循環モードにおけるスペースタイム収率は、連続シングルパスモードにおけるスペースタイム収率と比較して、遙かに低く；そして、バッチ再循環モードにおけるスペースタイムは、連続シングルパスモードにおけるスペースタイムと比較して、遙かに長い。これは、連続シングルパスモードでは原料のみであった代わりに、バッチ再循環モードでは、原料および合成生成物の両方を固定床に供給し続けたということに起因する。特に、バッチ再循環モードのプロセス終盤においては、固定床に入る供給材料の殆どが原料の代わりに合成生成物であったということ、これが、固定床の容量と効率を顕著に低下した。故に、実施例2Bおよび2Cに示すように、バッチ再循環モードにおいては、連続シングルパスモードと比較して、遙かに長いスペースタイム および遙かに低いスペースタイム収率が期待される。

20

連続式FBRで不均一系触媒を用いる場合、更にいくつかの利点がある：

(1) 生産が連続式であるから、製造関連コストが顕著に低減され得る；(2) 比較的小さなFBRで高い生産量を達成できる；(3) 生産ユニットのより低減された設置面積およびより低減された投資；(4) 貴金属がFBRに保持されるため、貴金属回収が容易である。

30

【0094】

比較例3

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

40

反応体：MD'M(100グラム)およびポリエーテル APEG-350-OMe(250グラム超)

触媒：3.3%塩化白金酸(CPA、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)のエタノール溶液(0.281グラム、10ppm Pt換算)

反応温度：90

圧力：大気圧

手順：まず、ポリエーテル APEG-350-O Meをバッチ反応器に入れ、90に加熱した。その後、CPA触媒を添加し、そして反応の発熱を制御しながら、MD'Mを系に供給した。MD'M添加後、反応器を90で更に1.5時間保ち、反応を完了させた。

50

結果：

転換率：99.6%

生成物の色度：470 Pt / Co

ろ過生成物中のPt濃度：10 ppm

(1) 生成物は、高い色度および高い白金濃度を示した。(2) 数ヶ月間、時には数日間のサンプル貯蔵の後に黒色粒子の形成が認められ、顧客の著しい苦情をもたらし得る。(3) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

【0095】

実施例3

本実施例は、本発明を説明するものであり、バッチプロセスで行った。

10

反応体：MD'M(100グラム)およびポリエーテル APEG-350-O Me(250グラム超)

触媒：Johnson Matthey 製の3.6% Pt(0) /シリカ球(0.09グラムの固体ビーズ、9.3 ppm Pt)

反応温度：130

圧力：大気圧

手順：まず、ポリエーテル APEG-350-O Me および触媒ビーズをバッチ反応器に入れ、130 に加熱した。その後、反応の発熱を制御しながら、MD'Mを系に供給した。MD'M 添加後、反応器を130 で更に3~5時間保ち、反応を完了させた。

結果：

20

転換率：99.3%

生成物の色度：39 Pt / Co

生成物中の白金濃度：0.98 ppm

(1) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。(2) 経時的な黒色粒子の形成および顧客の苦情が解消され得る。(3) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。

【0096】

比較例4

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

30

反応体：M'D_{1.5}M'(147グラム)およびAPEG-350R(125グラム超)、緩衝液として、0.082グラム(300 ppm)のジブチルアミノエタノール(DBAE)

触媒：3.3% 塩化白金酸(CPA、H₂PtCl₆・6H₂O)のエタノール溶液(0.11グラム、5 ppm Pt換算)

反応温度：90

圧力：大気圧

手順：M'D_{1.5}M'、APEG-350R、およびDBAEをバッチ反応器に入れ、85 に加熱した。温度が85 に達した後、反応器の発熱が122 に上昇した。反応の発熱の後、反応器を90 で更に1.5時間保ち、反応を完了させた。

結果：

40

転換率：100%

生成物の色度：120 Pt / Co

生成物中の白金濃度：5 ppm

(1) 生成物は、高い色度および高い白金濃度を示した。(2) 数ヶ月間、時には数日間のサンプル貯蔵の後に黒色粒子の形成が認められ、顧客の著しい苦情をもたらし得る。(3) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

【0097】

実施例4A

本実施例は、本発明を説明するものであり、バッチプロセスで行った。

反応体：M'D_{1.5}M'(294グラム)およびAPEG-350R(249グラム超)

50

、緩衝液として、0.163グラム(300ppm)のジブチルアミノエタノール(DBAE)

触媒：Johnson Matthey製の3.6%Pt(0)/シリカ球(0.076グラムの固体ビーズ、5ppm Pt)

反応温度：130

圧力：大気圧

手順：M'D_{1.5}M'、APEG-350R、DBAE、および触媒ビーズをバッチ反応器に入れ、130に加熱した。反応の発熱の後、反応器を130で更に3~5時間保ち、反応を完了させた。

結果：

10

転換率：99.3%

生成物の色度：13Pt/Co

生成物中の白金濃度：0.45ppm

(1) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。(2) 経時的な黒色粒子の形成および顧客の苦情が解消され得る。(3) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。

【0098】

実施例4B

本実施例は、本発明を説明するものであり、図2に示すように、バッチ再循環モードで固定床プロセスとして行った。

20

バッチ中の反応体：M'D_{1.5}M'(503グラム)およびAPEG-350R(425グラム、in excess)、緩衝液として、0.28グラム(300ppm)のジブチルアミノエタノール(DBAE)

総バッチサイズ：928グラムまたは926cm³

触媒：Johnson Matthey製の3.6%Pt(0)/シリカ球

固定床の総容積：24.7cm³

充填触媒の重量：12.55グラム

充填密度：0.508g/cm³

固定床反応器温度：130

圧力：大気圧

30

混合物再循環速度：2.50グラム/分または2.49cm³/分

総再循環時間：100時間

結果：

転換率：99.3%

生成物の色度：35Pt/Co

生成物中の白金濃度：0.37ppm

スペースタイム：160分

スペースタイム収率：0.74グラム生成物/(時間・グラム触媒ビーズ)

【0099】

比較例5

40

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

反応体：MD₂D'₁M(137グラム)およびアリルメトキシトリエチレングリコールエーテル(106グラム超)

触媒：3.3%塩化白金酸(CPA、H₂PtCl₆・6H₂O)のエタノール溶液(0.195グラム、10ppm Pt換算)

反応温度：90

圧力：大気圧

手順：まず、アリルメトキシトリエチレングリコールエーテルをバッチ反応器に入れ、90に加熱した。CPA触媒を添加してすぐ、反応の発熱を制御しながら、MD₂D'₁Mを系に供給した。MD₂D'₁M添加後、反応器を90で更に1.5時間保ち、反応

50

を完了させた。

結果：

転換率：100%

生成物の色度：200 Pt / Co

生成物中の白金濃度：10 ppm

(1) 生成物は、高い色度および高い白金濃度を示した。(2) 数ヶ月間、時には数日間のサンプル貯蔵の後に黒色粒子の形成が認められ、顧客の著しい苦情をもたらし得る。(3) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

【0100】

実施例5

10

本実施例は、バッチプロセスとして行った。

反応体：MD₂D'1M(274グラム)およびアリルメトキシトリエチレングリコールエーテル(211グラム超)

触媒：5.75% Pt(IV) / シリカ粒子、自製(合成)(0.085グラムの固体粒子、10 ppm Pt)

反応温度：120～130

圧力：大気圧

手順：まず、アリルメトキシトリエチレングリコールエーテルおよび触媒固体をバッチ反応器に入れ、120に加熱した。その後、反応の発熱を制御しながら、MD₂D'1Mを添加した。MD₂D'1M添加後、反応器を120で更に3～5時間保ち、反応を完了させた。

結果：

転換率：99.4%

生成物の色度：26 Pt / Co

ろ過生成物中のPt濃度：0.85 ppm

(1) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。(2) 経時的な黒色粒子の形成および顧客の苦情が解消され得る。(3) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。

【0101】

比較例6

20

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

反応体：MD_{1.3}D'5M(100グラム)およびPEG-350R(190グラム超)、緩衝液として0.087グラム(300 ppm)のジブチルアミノエタノール(DBAE)

触媒：3.3% 塩化白金酸(CPA、H₂PtCl₆・6H₂O)のエタノール溶液(0.47グラム、20 ppm Pt換算)

反応温度：90

圧力：大気圧

手順：まず、ポリエーテルPEG-350RおよびDBAEをバッチ反応器に入れ、90に加熱した。その後、CPA触媒を添加し、そして反応の発熱を制御しながら、MD_{1.3}D'5Mを系に供給した。MD_{1.3}D'5M添加後、反応器を90で更に1時間保ち、反応を完了させた。

結果：

転換率：100%

生成物の色度：330 Pt / Co

ろ過生成物中のPt濃度：20 ppm

(1) 生成物は、高い色度および高い白金濃度を示した。(2) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

【0102】

実施例6

50

本実施例は、本発明を説明するものであり、バッチプロセスとして行った。

反応体：MD_{1.3}D'₅M（100グラム）およびPEG-350R（190グラム超）、緩衝液として、0.087グラム（300ppm）のジブチルアミノエタノール（DBAE）

触媒：Johnson Matthey製の5%Pt／アルミナ（0.116グラムの固体粉末、20ppm Pt）

反応温度：130

圧力：大気圧

手順：まず、ポリエーテルPEG-350R、DBAEおよび触媒固体をバッチ反応器に入れ、130に加熱した。その後、反応の発熱を制御しながら、MD_{1.3}D'₅Mを反応器に供給した。MD_{1.3}D'₅M添加後、反応器を130で更に5時間保ち、反応を完了させた。10

結果：

転換率：99.8%

生成物の色度：20Pt/Co

ろ過生成物中のPt濃度：0.8ppm

(1) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。(2) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。

【0103】

比較例720

本比較例は、バッチプロセスとして行った。

反応体：トリエトキシシラン（44.9グラム）および1-オクテン（33.7グラム超）、触媒促進剤として0.25グラムの酢酸

触媒：3.3%塩化白金酸（CPA、H₂PtCl₆・6H₂O）のエタノール溶液（0.13グラム、20.6ppm Pt換算）

反応温度：85～90

圧力：大気圧

手順：まず、トリエトキシシランおよびCPA触媒をバッチ反応器に入れ、85まで加熱した。温度が85に達した後、反応の発熱を制御しながら、1-オクテンおよび酢酸を添加シリングを通して添加した。1-オクテン／酢酸添加後、反応器を85で更に1～2時間保ち、反応を完了させた。30

結果：

最終生成物の混合組成：

【0104】

【表4】

1-オクテン	1.178%
オクテン異性体	5.902%
トリエトキシシラン	0.000%
テトラエトキシシラン	4.270%
オクチルトリエトキシシラン生成物	84.005%
重質成分	2.841%

【0105】

生成物の色度：390Pt/Co

ろ過生成物中のPt濃度：20.6ppm

(1) 生成物は、高い色度および高い白金濃度を示した。(2) 白金が生成物中に残り、顕著な貴金属の減少をもたらした。

(3) ヒドロシリル化および軽質成分のストリッピング（軽質成分のストリッピングは、50

高純度のオクチルトリエトキシシラン生成物を得るために、1 - オクテン、オクテン異性体、テトラエトキシシラン等の低沸点成分を生成混合物から除去した) の後、オクチルトリエトキシシラン生成物は、既に要求される純度を満たした。しかしながら、オクチルトリエトキシシラン生成物は、白金の存在により、高い色度、すなわち、30 Pt / Co を超える色度を示した。その結果、オクチルエトキシシラン生成物は、生成物を蒸留し、そして白金を大量の流体中に残し、オクチルエトキシシラン生成物と白金とを分離することによって、白金および色を除去するために、大量の蒸留ステップを必要とした。加えて、いくらかの生成物が大量の流体に残り、そして廃棄物となるため、生成物の収率が失われた。よく知られているように、蒸留プロセスは、必要とされる加熱および真空のために、著しいエネルギー消費が必要となり、そしてそれは、更なる著しい製造コストが発生する。故に、追加の大量の蒸留ステップは、生成物の収率を低下し、そして最終生成物のコストを顕著に増加した。

【0106】

実施例 7

本実施例は、本発明を説明するものであり、バッチプロセスとして行った。

反応体：トリエトキシシラン(43.8グラム)および1 - オクテン(32.7グラム超)、助触媒として酢酸0.27グラム

触媒：Johnson Matthey 製の5% Pt / アルミナ(0.035グラムの固体粉末、22.9 ppm Pt)

反応温度：110

10

圧力：大気圧

20

手順：まず、トリエトキシシランおよびPt / アルミナ固体触媒をバッチ反応器に入れた後、110に加熱した。その後、温度が110に達した後に、反応の発熱を制御しながら、1 - オクテンおよび酢酸を添加シリングを通して添加した。1 - オクテン / 酢酸添加後、反応器を110で更に2時間保ち、反応を完了させた。

結果：

最終生成物の混合組成：

【0107】

【表5】

1-オクテン	3.188%
オクテン異性体	3.486%
トリエトキシシラン	0.461%
テトラエトキシシラン	2.234%
オクチルトリエトキシシラン生成物	85.348%
重質成分	3.813%

30

【0108】

生成物の色度：14 Pt / Co

40

ろ過生成物中のPt濃度：1.47 ppm

(1) 生成物は、非常に低い色度および非常に低い白金濃度を示した。(2) 白金は、再利用または灰化によって回収されてよく、それによって顕著なコスト節減となり得る。(3) CPAの代わりに不均一系触媒を使用することで、オクテン異性化が顕著に減少した。故に、より少ないオクテン余剰分が使用され、それによって原料の顕著な節約および廃棄物生成の著しい低減が出来る。(4) CPAの代わりに不均一系触媒を使用することで、副生成物のテトラエトキシシランが低減し、そして生成物のオクチルトリエトキシシランの純度が向上した。故に、生成物の収率が改善され、そして廃棄物の生成が低減した。(5) CPAの代わりに不均一系触媒を使用することで、得られたオクチルトリエトキシシランが遙かに低減した色を示した。故に、コストのかかる大量の蒸留ステップは必要が

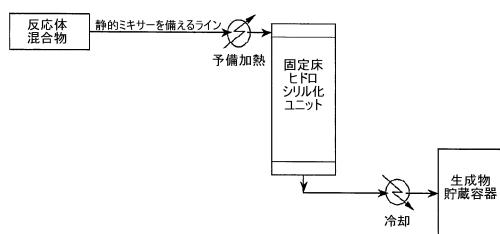
50

なく、そして除外（上述の通り、軽質成分を除去するための軽質成分ストリッピングステップのみが必要）される。その結果、大量の蒸留ステップを含むオクチルトリエトキシシランノン製造ステップと比較して、生成物の収率が向上し、そして生成物製造コストが顕著に低減した。

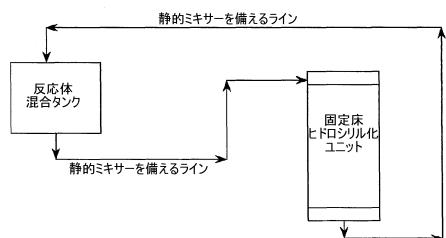
【 0 1 0 9 】

上記記載は、多くの詳述を含むが、これらの詳述は本発明を限定するものではなく、その好ましい実施態様の例示に過ぎないと解釈されるべきである。当業者は、ここに添付される特許請求の範囲に定義される本発明の範囲および精神の範囲で、多くの他の実施態様を想定できる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 0 1 P	3/00	(2006.01)
C 0 8 G	77/38	(2006.01)
C 0 8 L	75/04	(2006.01)
C 0 8 L	83/04	(2006.01)
C 0 8 K	5/5419	(2006.01)
C 0 8 G	77/08	(2006.01)
A 6 1 K	8/891	(2006.01)
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)
A 6 1 Q	15/00	(2006.01)
A 6 1 Q	1/00	(2006.01)
A 6 1 Q	5/00	(2006.01)
A 6 1 Q	3/00	(2006.01)
A 6 1 Q	17/00	(2006.01)
A 6 1 Q	9/00	(2006.01)
		A 0 1 P 3/00
		C 0 8 G 77/38
		C 0 8 L 75/04
		C 0 8 L 83/04
		C 0 8 K 5/5419
		C 0 8 G 77/08
		A 6 1 K 8/891
		A 6 1 Q 19/00
		A 6 1 Q 15/00
		A 6 1 Q 1/00
		A 6 1 Q 5/00
		A 6 1 Q 3/00
		A 6 1 Q 17/00
		A 6 1 Q 9/00

(72)発明者 ボビット , ケヴィン , エル

アメリカ合衆国ウエストヴァージニア州 26104 , パーカーズバーグ , ノース・ヒルズ・ドライブ・145

(72)発明者 ポウェル ,マイケル , アール

アメリカ合衆国ウエストヴァージニア州 26155 , ニューマーティンズヴィル , フランクリン・ストリート・367

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特表2009-529409 (JP, A)

米国特許出願公開第2002/0068807 (US, A1)

特開平05-269380 (JP, A)

特開平11-315083 (JP, A)

特開2001-058995 (JP, A)

欧州特許出願公開第00641799 (EP, A1)

特開平11-217390 (JP, A)

特開2006-256970 (JP, A)

特表2002-529386 (JP, A)

特表2010-520278 (JP, A)

特表2010-520279 (JP, A)

特表2010-522712 (JP, A)

特表2010-530873 (JP, A)

特開2006-321764 (JP, A)

特開昭49-094633 (JP, A)

特開平10-067786 (JP, A)

特開平05-271249 (JP, A)

特開平06-262076 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F , B 0 1 J

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)