

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 12 日(12.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/170665 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063015
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 30 日(30.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-097628 2014 年 5 月 9 日(09.05.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 深谷 訓久(FUKAYA, Norihisa); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 崔 星集(CHOI, Seong-Jib); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 崔 準哲(CHOI, Jun-Chul); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 堀越 俊雄

(HORIKOSHI, Toshio); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦(SATO, Kazuhiko); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 安田 弘之(YASUDA, Hiroyuki); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

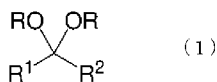
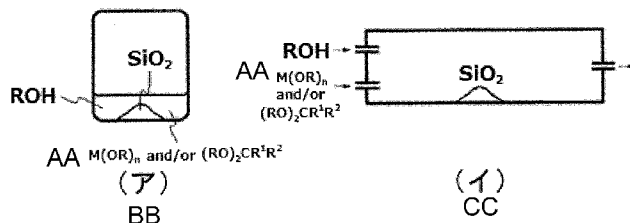
(74) 代理人: 平川 明, 外(HIRAKAWA, Akira et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目 4 番 10 号 アクロポリス 21ビル 8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TETRAALKOXYLSILANE

(54) 発明の名称: テトラアルコキシシランの製造方法



AA $M(\text{OR})_n$ and/or $(\text{RO})_2\text{CR}^1\text{R}^2$

BB (A)

CC (B)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method with which tetraalkoxysilane can be produced with high yield while saving energy. This method for producing tetraalkoxysilane includes a reaction step in which a reaction between an alcohol and silicon oxide is induced. In the method for producing tetraalkoxysilane, tetraalkoxysilane can be produced with high yield while saving energy, by satisfying condition (a), namely that the reaction be induced in the presence of a metal alkoxide, and/or condition (b), namely that the reaction be induced in the presence of an acetal represented by general formula (1) (in general formula (1): R^1 and R^2 each independently represent hydrogen or a C1-15 hydrocarbon group, with the caveat that cases in which R^1 and R^2 both represent hydrogen are excluded; and R represents a C1-15 hydrocarbon group).

(57) 要約: テトラアルコキシシランを省エネルギーかつ高収率で製造することができる方法を提供することを目的とする。アルコールと酸化ケイ素を反応させる反応工程を含むテトラアルコキシシランの製造方法において、下記 (a) 及び

(b) の少なくとも 1 種の条件を満たすことにより、省エネルギーかつ高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる。(a) 金属アルコキシドの存在下で反応させる。(b) 下記一般式 (1) で表されるアセタールの存在下で反応させる。(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1~15 の炭化水素基を、R は炭素数 1~15 の炭化水素基を表す。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子である場合を除く。)



WO 2015/170665 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：テトラアルコキシシランの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、テトラアルコキシシランの高効率な製造方法に関し、より詳しくは金属アルコキシド及び／又は特定のアセタールを利用したテトラアルコキシシランの製造方法に関する。

背景技術

[0002] テトラアルコキシシランは、各種シラン化合物、有機シリコーンポリマー、各種シリル化剤、コロイダルシリカおよびセラミックス等を製造する為の原料として用いられている。

従来から知られているアルコキシシラン類の工業的製造方法としては、天然の二酸化ケイ素を出発原料とし、炭素と混合して高温下で還元する事によって金属ケイ素を得て、これを塩素と反応させて四塩化ケイ素を製造した後、さらにアルコールと反応させる方法が知られている（特許文献1参照）。また金属ケイ素とアルコールを直接反応させる製造方法も知られている（特許文献2、3参照）。

しかし、これらの方法は、いずれも高温を要する金属ケイ素製造過程を経由する必要があり、エネルギー効率が悪い事が問題となっている。

他方、シリカから直接アルコキシシランを製造する方法として、アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素を触媒としてシリカとアルキルカーボネートとを反応させて、アルコキシシランを製造する方法が知られている（特許文献4、5参照）。これらの方法は上記金属ケイ素を原料としないため、エネルギー効率的には有利である一方、比較的高価な化合物であるアルキルカーボネートを、化学量論としてシリカに対して少なくとも2倍のモル量を投入する必要があり、テトラアルコキシシランの工業的製法としては経済的な課題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開昭62－114991号公報
 特許文献2：米国特許第2473260号
 特許文献3：特開2000－430009号公報
 特許文献4：特開2001－114786号公報
 特許文献5：特許第3026371号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、テトラアルコキシシランを省エネルギーかつ高収率で製造することができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

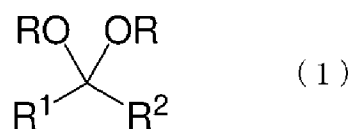
- [0005] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アルコールと酸化ケイ素を反応させるテトラアルコキシシランの製造方法において、金属アルコキシド及び／又は特定のアセタールを共存させることにより、省エネルギーかつ高収率でテトラアルコキシシランを製造できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0006] 即ち、本発明は以下の通りである。

<1> アルコールと酸化ケイ素を反応させる反応工程を含むテトラアルコキシシランの製造方法であって、前記反応工程が下記（a）及び（b）の少なくとも1種の条件を満たすことを特徴とする、テトラアルコキシシランの製造方法。

（a）金属アルコキシドの存在下で反応させる。

（b）下記一般式（1）で表されるアセタールの存在下で反応させる。

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～15の炭化

水素基を、Rは炭素数1～15の炭化水素基を表す。但し、R¹及びR²の両方が水素原子である場合を除く。）

<2> 前記反応工程が、さらに下記（c）の条件を満たすものである、<1>に記載のテトラアルコキシシランの製造方法。

（c）アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の存在下で反応させる。

<3> 前記アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1種である、<2>に記載のテトラアルコキシシランの製造方法。

<4> 金属アルコキシドの使用量（存在量）が、前記酸化ケイ素1molに対して0～4molである、<1>～<3>の何れかに記載のテトラアルコキシシランの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、金属ケイ素を経由することなく、酸化ケイ素を利用してテトラアルコキシシランを高収率に得ることができる。そのため、従来技術よりもエネルギー効率に優れ、低コストでテトラアルコキシシランを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一態様であるテトラアルコキシシランの製造方法に使用することができる反応器の概念図である（（ア）：回分反応器、（イ）：連続管型反応器）。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0010] <テトラアルコキシシランの製造方法>

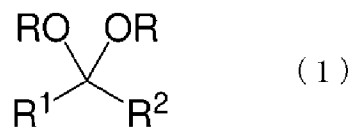
本発明の一態様であるテトラアルコキシシランの製造方法（以下、「本発

明の製造方法」と略す場合がある。)は、アルコールと酸化ケイ素を反応させる反応工程(以下、「反応工程」と略す場合がある。)を含む方法であり、反応工程が下記(a)及び(b)の少なくとも1種の条件を満たすことを特徴とする。

(a) 金属アルコキシドの存在下で反応させる。

(b) 下記一般式(1)で表されるアセタールの存在下で反応させる。

[化2]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～15の炭化水素基を、 R は炭素数1～15の炭化水素基を表す。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子である場合を除く。)

本発明者らは、金属ケイ素を経由しないテトラアルコキシシランの製造方法としてアルコールと酸化ケイ素を用いる方法に着目し、その検討を進めた結果、アルコールと酸化ケイ素を反応させる上で、チタンアルコキシド等の金属アルコキシド及び／又は一般式(1)で表されるアセタールを共存させることにより、効率良くテトラアルコキシシランが生成することを見出した。

金属アルコキシドや一般式(1)で表されるアセタール(以下、「アセタール」と略す場合がある。)は、反応によって生じた水を適切に除去する脱水剤としての働きをし、生成したテトラアルコキシシランの分解を抑制するものと考えられる。また、金属アルコキシドやアセタールは、水と反応することによってアルコールを生成することになるため、アルコールの供給源としても活用することもできる。

即ち、(a)及び(b)の少なくとも1種の条件を満たす本発明の製造方法は、省エネルギーかつ高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる方法なのである。

なお、反応工程は、図1の（ア）に示されるように、回分反応器にアルコールと金属アルコキシド（又はアセタール）と酸化ケイ素をそれぞれ投入して反応させた後、テトラアルコキシシランを回収する回分式の反応であっても、図1の（イ）に示されるように、連続管型反応器にアルコールと金属アルコキシド（又はアセタール）を逐次投入し、酸化ケイ素と反応させて、テトラアルコキシシランを逐次回収する連続式の反応であってもよいことを意味する。

また、「金属アルコキシドの存在下」及び「アセタールの存在下」の「存在下」とは、「金属アルコキシド」や「アセタール」を反応器に直接投入することによって、反応工程中に「金属アルコキシド」や「アセタール」が存在している態様のほか、例えば反応器内に投入されたアルコールと反応することによって「金属アルコキシド」や「アセタール」が生成し、反応工程中に「金属アルコキシド」や「アセタール」が存在している態様も含まれるものとする。従って、例えば四塩化チタンとエタノールを反応器に投入することによって、反応器内でテトラエトキシチタンが生成している場合も、「金属アルコキシド」が存在しているものと言える。

[0011] 反応工程は、アルコールと酸化ケイ素を反応させる工程であるが、アルコールの種類は、特に限定されず、製造目的であるテトラアルコキシシランに応じて適宜選択することができる。例えばアルコールとしてメタノールを用いるとテトラメトキシシランを、エタノールを用いるとテトラエトキシシランを製造することができる。

アルコールは、脂肪族アルコールと芳香族アルコールのどちらでもよく、またアルコール中の炭化水素基は、分岐構造、環状構造、炭素－炭素不飽和結合等のそれぞれを有していてもよい。

アルコールの炭素数は、通常1以上、好ましくは2以上であり、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。

具体的なアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1

ープロパノール、2-メチル-2-プロパノール、ベンジルアルコール、フェノール等が挙げられる。中でも、メタノール、エタノールが好ましく、メタノールがより好ましい。なお、アルコールの炭素数が多いものほど、テトラアルコキシシランの収率は低下し易い傾向にあるが、本発明の製造方法を利用することによって、高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる。

なお、アルコールの使用量は、酸化ケイ素の物質質量（ケイ素基準）に対して、通常0倍より多く、好ましくは5倍以上、より好ましくは10倍以上であり、通常10000倍以下、好ましくは5000倍以下、より好ましくは3000倍以下である。

[0012] 反応工程は、アルコールと酸化ケイ素を反応させる工程であるが、酸化ケイ素とは、ケイ素原子（Si）と酸素原子（O）を主要な構成元素として含む化合物を意味し、一酸化ケイ素（SiO）、二酸化ケイ素（SiO₂）、或いはゼオライト等の他の金属との複合酸化物であってもよいことを意味する。

具体的な酸化ケイ素としては、ケイ石、ケイ砂、ケイ藻土、石英等の天然鉱物、ケイ素含有植物の焼成灰、火山灰、ケイ酸塩類、シリカゾル由来のシリカゲル、ヒュームドシリカ、シリカアルミナ、ゼオライト等が挙げられる。

[0013] 反応工程は、（a）金属アルコキシドの存在下で反応させることを特徴とするが、金属アルコキシドのアルコキシ基は、アルコールと同一の炭化水素基を有するものであることが好ましい。

金属アルコキシドの金属の種類としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド、アクチノイドを除く金属が好ましく、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、ハフニウム（Hf）、スズ（Sn）等が挙げられる。

具体的な金属アルコキシドとしては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトイソプロポキシチタン、テトラ

プトキシチタン、テトラ- ϵ -プトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウム、テトラ- ϵ -プトキシジルコニウム、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラプロポキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラプトキシスズ、テトラ- ϵ -プトキシスズ、テトラペンチルオキシスズ、テトラヘキシルオキシスズ、テトラ-2-エチル-1-ヘキシルオキシスズ、ジメチルジメトキシスズ、ジメチルジエトキシスズ、ジメチルジプロポキシスズ、ジメチルジプトキシスズ、ジメチルジペンチルオキシスズ、ジメチルジヘキシルオキシスズ、ジメチルジシクロヘキシルオキシスズ、ジメチルジ(2-エチル-1-ヘキシルオキシ)スズ、ジメチルジプロペニルオキシスズ、メチルブチルジメトキシスズ、メチルブチルジエトキシスズ、メチルブチルジプロポキシスズ、メチルブチルジプトキシスズ、メチルブチルジ(2-エチル-1-プトキシド)スズ、メチルブチルジペンチルオキシスズ、メチルブチルジヘキシルオキシスズ、メチルブチルジシクロヘキシルオキシスズ、メチルブチルジ(2-エチル-1-ヘキシルオキシ)スズ、メチルブチルジプロペニルオキシスズ、メチルブチルジベンジルオキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジメトキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジエトキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジプロポキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジプトキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジ(2-エチル-1-プトキシ)スズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジペンチルオキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジヘキシルオキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジシクロヘキシルオキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジ(2-エチル-1-ヘキシルオキシ)スズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジプロペニルオキシスズ、メチル(2-エチル-ヘキシル)ジベンジルオキシスズ、ブチル(2-エチル-ヘキシル)ジメトキシスズ、ブチル(2-エチル-ヘキシル)ジエトキシスズ、ブチル(2-エチル-ヘキシル)ジプロポキシスズ、ブチル(2-エチル-ヘキシル)ジプトキシ

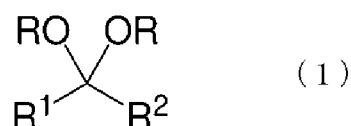
スズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジ（２－エチル－１－ブトキシ）スズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジペンチルオキシスズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジヘキシルオキシスズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジシクロヘキシルオキシスズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジ（２－エチル－１－ヘキシルオキシ）スズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジプロペニルオキシスズ、ブチル（２－エチル－ヘキシル）ジベンジルオキシスズ、ジ－*n*－ブチルジメトキシスズ、ジ－*n*－ブチルジエトキシスズ、ジ－*n*－ブチルジプロポキシスズ、ジ－*n*－ブチルジブトキシスズ、ジ－*n*－ブチルジ（２－エチル－１－ヘキシルオキシ）スズ、ジ－*n*－ブチルジヘキシルオキシスズ、ジ－*n*－ブチルジ（２－エチル－１－ヘキシルオキシ）スズ、ジ－*n*－ブチルジベンジルオキシスズ、ジ－*t*－ブチルジメトキシスズ、ジ－*t*－ブチルジエトキシスズ、ジ－*t*－ブチルジプロポキシスズ、ジ－*t*－ブチルジブトキシスズ、ジ－*t*－ブチルジヘキシルオキシスズ、ジ－*t*－ブチルジシクロオキシスズ、ジ－*t*－ブチルジプロペニルオキシスズ、ジ－*t*－ブチルジベンジルオキシスズ、ジフェニルジメトキシスズ、ジフェニルジエトキシスズ、ジフェニルジプロポキシスズ、ジフェニルジブトキシスズ、ジフェニルジ（２－エチル－１－ヘキシルオキシ）スズ、ジフェニルジペンチルオキシスズ、ジフェニルジヘキシルオキシスズ、ジフェニルジ（２－エチル－１－ヘキシルオキシ）スズ、ジフェニルジシクロヘキシルオキシスズ、ジフェニルジプロペニルオキシスズ、ジフェニルジベンジルオキシスズ、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジメトキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジエトキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジプロポキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジブトキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジペンチルオキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジヘキシルオキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジシクロヘキシルオキシジスタンオキサン、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジ（２－エチ

ルー 1-ヘキシルオキシ)ジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー 1, 3-ジベンジルオキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジメトキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジエトキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジプロポキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジブトキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジペンチルオキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジヘキシルオキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジシクロヘキシルオキシジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジ(2-エチルー 1-ブトキシ)ジスタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー 1, 3-ジベンジルオキシジスタンオキサン、ペンタエトキシニオブ、ペンタプロポキシニオブ、ペンタイソプロポキシニオブ、ペンタブトキシニオブ等が挙げられる。なお、金属アルコキシドは、1種類のみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

金属アルコキシドの使用量(存在量)は、酸化ケイ素(二酸化ケイ素の場合、ケイ素基準)1molに対して、通常0mol以上、好ましくは0.01mol以上、より好ましくは0.1mol以上、さらに好ましくは0.5mol、特に好ましくは1mol以上であり、通常200mol以下、好ましくは100mol以下、より好ましくは50mol以下である。上記範囲内であると、より高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる。

[0014] 反応工程は、(b)下記一般式(1)で表されるアセタールの存在下で反応させることを特徴とするが、アセタールのアルコキシ基は、アルコールと同一の炭化水素基を有するものであることが好ましい。

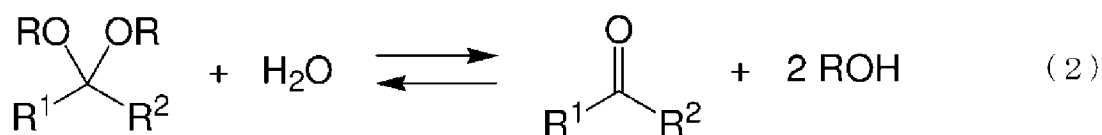
[化3]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～15の炭化水素基を、 R は炭素数1～15の炭化水素基を表す。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子である場合を除く。)

アルコキシ基がアルコールと同一であると、下記反応式(2)で示されるように、水と反応してアルコールが生成することになり、このアルコールを反応に利用することができる。また、反応終了後、回収したアルデヒドやケトン、容易にアセタールに再生し、再利用することができる。

[化4]



具体的な一般式(1)で表されるアセタールとしては、ベンズアルデヒドジメチルアセタール、アセトアルデヒドジメチルアセタール、ホルムアルデヒドジメチルアセタール、アセトンジメチルアセタール(2,2-ジメトキシプロパン)、アセトンジエチルアセタール、アセトンジベンジルアセタール、ジエチルケトンジメチルアセタール、ベンゾフェノンジメチルアセタール、ベンジルフェニルケトンジメチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタール、アセトフェノンジメチルアセタール、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4,4-ジメトキシ-2,5-シクロヘキサジエン-1-オンアセタール、ジメチルアセトアミドジエチルアセタール等が挙げられる。なお、一般式(1)で表されるアセタールは、1種類のみならず、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

一般式(1)で表されるアセタールの使用量(存在量)は、酸化ケイ素(二酸化ケイ素の場合、ケイ素基準)1molに対して、通常0mol以上、好ましくは0.01mol以上、より好ましくは0.1mol以上であり、通常200mol以下、好ましくは100mol以下、より好ましくは50mol以下である。上記範囲内であると、より高収率でテトラアルコキシランを製造することができる。

[0015] 反応工程は、前述の（a）及び（b）の少なくとも1種の条件を満たすものであれば、その他は特に限定されないが、さらに下記（c）の条件を満たすことが好ましい。

（c）アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の存在下で反応させる。

アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物の存在下であると、酸化ケイ素のケイ素－酸素結合の開裂が促進されて、より高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる。

アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カリウム（K）、カルシウム（Ca）、セシウム（Cs）等が挙げられる。また、対イオンについては、水酸化物、ハロゲン化物、酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルコキシド、ケイ酸塩、アルミン酸塩、リン酸塩、有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。中でも水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、炭酸水素塩が好ましく、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩がより好ましい。

具体的なアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等が挙げられる。なお、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物は、1種類のみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

アルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物の総使用量（総存在量）は、酸化ケイ素（二酸化ケイ素の場合）1molに対して、通常0mol以上、好ましくは1.0mol以上であり、通常50mol以下、好ましくは15mol以下である。

[0016] 反応工程において、アルコールと酸化ケイ素を反応させるための反応器、

操作手順、反応条件等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

反応器としては、前述のように回分反応器（図1の（ア）参照）、連続管型反応器（図1の（イ）参照）等が挙げられる。なお、回分反応器は、オートクレーブ等の耐圧反応器であることが好ましい。

操作手順は、例えば回分反応器を用いる場合、反応器にアルコール、酸化ケイ素、金属アルコキシド、アセタール、アルカリ金属化合物等を投入し、雰囲気ガス等で反応容器内を掃気した後、雰囲気ガスを充填して密閉し、反応温度まで加熱を行う方法が挙げられる。なお、雰囲気ガスの25℃における充填圧力は、0.1～10MPaであることが好ましい。上記範囲内であると、より高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる。また、雰囲気ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスや二酸化炭素等が挙げられる。

また、連続管型反応器を用いる場合、酸化ケイ素、アルカリ金属化合物等を反応器に投入しておき、反応容器を反応温度まで加熱した後、アルコール、金属アルコキシド、アセタール等を気体又は液体として、それぞれ連続的に投入する方法が挙げられる。なお、アルコールを投入するためにキャリアーガスを用いてもよい。キャリアーガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスや二酸化炭素が挙げられる。なお、キャリアーガスの供給速度等は、反応器の大きさや反応条件等に応じて適宜選択することができる。

反応温度は、通常50℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは200℃以上、特に好ましくは220℃以上であり、通常500℃以下、好ましくは400℃以下、より好ましくは300℃以下、さらに好ましくは280℃以下である。

反応圧力は、通常0.1MPa以上、好ましくは1.0MPa以上、より好ましくは2.0MPa以上であり、通常20MPa以下、好ましくは15MPa以下、より好ましくは10MPa以下である。

反応時間は、通常1時間以上であり、通常168時間以下、好ましくは1

20時間以下、より好ましくは100時間以下、さらに好ましくは50時間以下、特に好ましくは24時間以下である。

上記範囲内であると、より高収率でテトラアルコキシシランを製造することができる。

実施例

[0017] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0018] <実施例1>

磁気攪拌子を入れた20mL容積のSUS製オートクレーブ（日東高圧社製）に、窒素雰囲気下で二酸化ケイ素（富士シリシア化学 CARiACT Q-10）0.18g、メタノール3.0g、アセトンジメチルアセタール（2,2-ジメトキシプロパン）5.0gを加えた。その後、オートクレーブ内を1200rpmに攪拌しつつ242℃まで加熱し、24時間反応させた。冷却後、残存するガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィー（島津製作所 GC-2014ATF/SPL）により分析した。二酸化ケイ素基準のテトラメトキシシランの収率は9%であった。結果を表1に示す。

[0019] <実施例2>

磁気攪拌子を入れた20mL容積のSUS製オートクレーブ（日東高圧社製）に、二酸化ケイ素（富士シリシア化学 CARiACT Q-10）0.18g、メタノール3.0g、アセトンジメチルアセタール（2,2-ジメトキシプロパン）5.0gを加え、25℃の温度下でボンベからアルゴンガスを、圧力計（スウェーヂロックFST社 PGI-50M-MG10）が示す圧力でオートクレーブ内が2.0MPaになるよう充填して10分間攪拌しながら保持し、密封した。その後、オートクレーブ内を1200rpmに攪拌しつつ242℃まで加熱し、24時間反応させた。冷却後、残存するガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィー（島津製作所 GC-

2014 ATF/SPL) により分析した。二酸化ケイ素基準のテトラメトキシシランの収率は18%であった。結果を表1に示す。

[0020] <実施例3>

実施例1の反応条件に対し、2, 2-ジメトキシプロパンを加えず、水酸化カリウム0.02g及びテトラメトキシチタン88質量% (二酸化ケイ素100質量%に対して) を加えた以外は、実施例1と同様の操作によりテトラメトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラメトキシシランの収率は4%であった。結果を表1に示す。

[0021] <実施例4>

実施例1の反応条件に対し、水酸化カリウム0.02g及びテトラメトキシチタン88質量% (二酸化ケイ素100質量%に対して) を加えた以外は、実施例1と同様の操作によりテトラメトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラメトキシシランの収率は37%であった。結果を表1に示す。

[0022] <比較例1>

実施例1の反応条件に対し、2, 2-ジメトキシプロパンを加えず、水酸化カリウム0.02gを加えた以外は、実施例1と同様の操作によりテトラメトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラメトキシシランの収率は1%未満であった。結果を表1に示す。

[表1]

表 1

	アルコール [g]	酸化ケイ素 [g]	(a) 金属アルコキシド [wt %]	(b) アセタール [g]	(c) アルカリ金属 化合物 [g]	圧力 (25℃) [MPa]	反応温度 [℃]	反応時間 [hr]	収率 [%]
実施例 1	3.0 (MeOH)	0.18 (Q-10)	-	5.0 (DMP)	-	0.1	242	24	9
実施例 2	3.0 (MeOH)	0.18 (Q-10)	-	5.0 (DMP)	-	2.0	242	24	18
実施例 3	3.0 (MeOH)	0.18 (Q-10)	88 (Ti(OMe) ₄)	-	0.02 (KOH)	0.1	242	24	4
実施例 4	3.0 (MeOH)	0.18 (Q-10)	88 (Ti(OMe) ₄)	5.0 (DMP)	0.02 (KOH)	0.1	242	24	37
比較例 1	3.0 (MeOH)	0.18 (Q-10)	-	-	0.02 (KOH)	0.1	242	24	<1

Q-10：富士シリシア化学社製 CARiACT Q-10

DMP：2，2-ジメトキシプロパン

[0023] <実施例5>

磁気攪拌子を入れた20mL容積のSUS製オートクレーブ（日東高圧社製）に、二酸化ケイ素（富士シリシア化学 CARiACT Q-10）0.09g、エタノール8.0g、テトラエトキシチタン0.342g、水酸化カリウム0.0084gを加え、密封した。その後、オートクレーブ内を1200rpmに攪拌しつつ260℃まで加熱し、24時間反応させた。冷却後、残存するガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィー（島津製作所 GC-2014ATF/SPL）により分析した。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は15%であった。結果を表2に示す。

[0024] <実施例6>

実施例5の反応条件に対し、用いる二酸化ケイ素をアエロジル300（日本アエロジル社製）0.09gとした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は19%であった。結果を表2に示す。

[0025] <実施例7>

実施例5の反応条件に対し、水酸化カリウムの量を0.042gとした以

外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 62%であった。結果を表 2 に示す。

[0026] <実施例 8>

実施例 5 の反応条件に対し、水酸化カリウムの量を 0.042 g とし、反応温度を 220℃とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 58%であった。結果を表 2 に示す。

[0027] <実施例 9>

実施例 5 の反応条件に対し、水酸化カリウムの量を 0.042 g とし、反応温度を 240℃とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 60%であった。結果を表 2 に示す。

[0028] <実施例 10>

実施例 5 の反応条件に対し、水酸化カリウムの量を 0.042 g とし、反応温度を 280℃とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 56%であった。結果を表 2 に示す。

[0029] <実施例 11>

実施例 5 の反応条件に対し、水酸化カリウムの量を 0.042 g とし、反応温度を 300℃とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 50%であった。結果を表 2 に示す。

[0030] <実施例 12>

実施例 5 の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を 0.692 g、水酸化カリウムの量を 0.083 g とし、反応時間を 3 時間とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 88%であった。結果を表 2 に

示す。

[0031] <実施例 1 3>

実施例 5 の反応条件に対し、さらに 2, 2-ジエトキシプロパンを 4. 8 g 加えた以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 8 %であった。結果を表 2 に示す。

[0032] <実施例 1 4>

実施例 5 の反応条件に対し、テトラエトキシチタンを加えず、2, 2-ジエトキシプロパンを 4. 8 g 加えた以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 1 5 %であった。結果を表 2 に示す。

[0033] <実施例 1 5>

実施例 5 の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を 0. 6 9 2 g とし、水酸化カリウムの代わりに水酸化リチウムを 0. 0 6 3 g 加え、反応時間を 3 時間とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 1 0 %であった。結果を表 2 に示す。

[0034] <実施例 1 6>

実施例 5 の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を 0. 6 9 2 g とし、水酸化カリウムの代わりに水酸化ナトリウムを 0. 0 6 0 g 加え、反応時間を 3 時間とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 9 6 %であった。結果を表 2 に示す。

[0035] <実施例 1 7>

実施例 5 の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を 0. 6 9 2 g とし、水酸化カリウムの代わりに水酸化セシウムを 0. 2 4 9 g 加え、反応時間を 3 時間とした以外は、実施例 5 と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は 7 5

%であった。結果を表2に示す。

[0036] <実施例18>

実施例5の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を0.692gとし、水酸化カリウムの代わりに炭酸カリウムを0.103g加え、反応時間を3時間とした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は96%であった。結果を表2に示す。

[0037] <実施例19>

実施例5の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を0.692gとし、水酸化カリウムの代わりに炭酸ナトリウムを0.079g加え、反応時間を3時間とした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は37%であった。結果を表2に示す。

[0038] <実施例20>

実施例5の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を0.692gとし、水酸化カリウムの代わりに炭酸セシウムを0.232g加え、反応時間を3時間とした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は96%であった。結果を表2に示す。

[0039] <実施例21>

実施例5の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの量を0.692gとし、水酸化カリウムの代わりにフッ化カリウムを0.089g加え、反応時間を3時間とした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は95%であった。結果を表2に示す。

[0040] <実施例22>

磁気攪拌子を入れた20mL容積のSUS製オートクレーブ（日東高圧社製）に、二酸化ケイ素（富士シリシア化学 CARiACT Q-10）0.

0.9 g、n-ブタノール 12 g、テトラn-ブトキシチタン 1.07 g、水酸化カリウム 0.08 gを加え、密封した。その後、オートクレーブ内を 1200 rpmに攪拌しつつ 260℃まで加熱し、24時間反応させた。冷却後、残存するガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィー（島津製作所 GC-2014 ATF/SPL）により分析した。二酸化ケイ素基準のテトラn-ブトキシシランの収率は83%であった。結果を表2に示す。

[0041] <実施例 23>

実施例5の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの代わりにテトラエトキシジルコニウム 0.814 gとし、窒素雰囲気の代わりにアルゴン雰囲気とし、反応時間を3時間とした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は2%であった。結果を表2に示す。

[0042] <実施例 24>

実施例5の反応条件に対し、テトラエトキシチタンの代わりにペンタエトキシニオブ 0.955 gとし、窒素雰囲気の代わりにアルゴン雰囲気とし、反応時間を3時間とした以外は、実施例5と同様の操作によりテトラエトキシシランの製造を行った。二酸化ケイ素基準のテトラエトキシシランの収率は5%であった。結果を表2に示す。

[0043]

[表2]

表 2

	アルコール [g]	酸化ケイ素 [g]	(a) 金属アルコキシド [g]	(b) アセタール [g]	(c) アルカリ金属 化合物 [g]	圧力 (25℃) [MPa]	反応温度 [℃]	反応時間 [hr]	収率 [%]
実施例 5	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.0084 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	24	15
実施例 6	8.0 (EtOH)	0.09 (aerosil-300)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.0084 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	24	19
実施例 7	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.042 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	24	62
実施例 8	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.042 (KOH)	0.1 (N ₂)	220	24	58
実施例 9	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.042 (KOH)	0.1 (N ₂)	240	24	60
実施例 10	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.042 (KOH)	0.1 (N ₂)	280	24	56
実施例 11	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	-	0.042 (KOH)	0.1 (N ₂)	300	24	50
実施例 12	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.083 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	3	88
実施例 13	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.342 (Ti(OEt) ₄)	4.8 (DEP)	0.0084 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	24	8
実施例 14	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	-	4.8 (DEP)	0.0084 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	24	15
実施例 15	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.063 (LiOH)	0.1 (N ₂)	260	3	10
実施例 16	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.060 (NaOH)	0.1 (N ₂)	260	3	96
実施例 17	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.249 (CsOH)	0.1 (N ₂)	260	3	75
実施例 18	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.103 (K ₂ CO ₃)	0.1 (N ₂)	260	3	96
実施例 19	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.079 (Na ₂ CO ₃)	0.1 (N ₂)	260	3	37
実施例 20	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.232 (Cs ₂ CO ₃)	0.1 (N ₂)	260	3	96
実施例 21	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(OEt) ₄)	-	0.089 (KF)	0.1 (N ₂)	260	3	95
実施例 22	8.0 (n-BuOH)	0.09 (Q-10)	0.692 (Ti(O _n -Bu) ₄)	-	0.080 (KOH)	0.1 (N ₂)	260	24	83
実施例 23	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.814 (Zr(OEt) ₄)	-	0.0084 (KOH)	0.1 (Ar)	260	3	2
実施例 24	8.0 (EtOH)	0.09 (Q-10)	0.955 (Nb(OEt) ₅)	-	0.0084 (KOH)	0.1 (Ar)	260	3	5

Q-10: 富士シリシア化学社製 CARiACT Q-10

aerosil-300: 日本アエロジル社製 アエロジル300

DEP: 2, 2-ジエトキシプロパン

産業上の利用可能性

[0044] 本発明の製造方法によれば、各種シラン化合物、有機シリコーンポリマー、各種シリル化剤、コロイダルシリカ、セラミックス等を製造するための原料として用いられるテトラアルコキシシランを高効率に製造することができる。

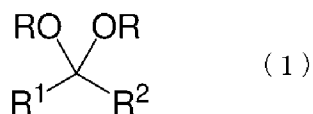
請求の範囲

【請求項1】 アルコールと酸化ケイ素を反応させる反応工程を含むテトラアルコキシシランの製造方法であって、前記反応工程が下記（a）及び（b）の少なくとも1種の条件を満たすことを特徴とする、テトラアルコキシシランの製造方法。

（a）金属アルコキシドの存在下で反応させる。

（b）下記一般式（1）で表されるアセタールの存在下で反応させる。

【化1】



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～15の炭化水素基を、 R は炭素数1～15の炭化水素基を表す。但し、 R^1 及び R^2 の両方が水素原子である場合を除く。）

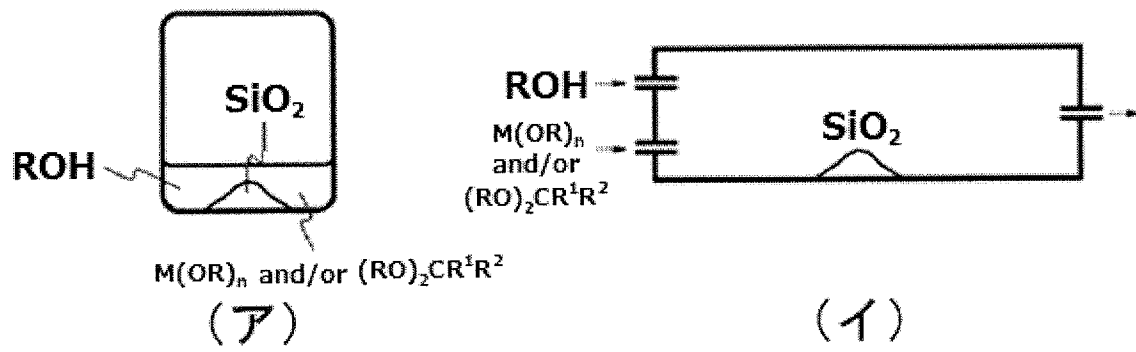
【請求項2】 前記反応工程が、さらに下記（c）の条件を満たすものである、請求項1に記載のテトラアルコキシシランの製造方法。

（c）アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の存在下で反応させる。

【請求項3】 前記アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項2に記載のテトラアルコキシシランの製造方法。

【請求項4】 金属アルコキシドの使用量（存在量）が、前記酸化ケイ素1molに対して0～4molである、請求項1～3の何れか1項に記載のテトラアルコキシシランの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-270689 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 08 November 1988 (08.11.1988), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4 3
X	JP 33-1776 B1 (Union Carbide Corp.), 17 March 1958 (17.03.1958), page 1, left column, 7th line from the bottom to the last line; examples 1 to 3; claims (Family: none)	1-4
X	JP 2003-252879 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), & US 2003/0135062 A1 & EP 1323722 A1	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 July 2015 (23.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 63-270689 A（工業技術院長）1988. 11. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3
X	JP 33-1776 B1（ユニオン、カーバイド コーポレーション） 1958. 03. 17, 第1頁左欄下から第7行-最下行, 例1-3, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 2015

国際調査報告の発送日

04. 08. 2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松澤 優子

4 H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-252879 A (株式会社日本触媒) 2003.09.10, & US 2003/0135062 A1 & EP 1323722 A1	1-4