

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3622002号
(P3622002)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int.Cl.⁷C07F 7/18
// C07B 61/00

F I

C O 7 F 7/18 K
C O 7 F 7/18 X
C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-605592(P2000-605592)	(73) 特許権者	591004618
(86) (22) 出願日	平成12年3月6日(2000.3.6)		フォルシュングスツェントルム カールス
(65) 公表番号	特表2002-539215(P2002-539215A)		ルーエ ゲゼルシャフト ミット ベシユ
(43) 公表日	平成14年11月19日(2002.11.19)		レンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/001933		ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ヴェ
(87) 国際公開番号	W02000/055163		ーバーシュトラーセ 5
(87) 国際公開日	平成12年9月21日(2000.9.21)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成13年9月14日(2001.9.14)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	199 11 616.4	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成11年3月15日(1999.3.15)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホルムオキシシランの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $R_n SiH_{4-n}$ [式中、Rは、有機もしくは無機の置換基を表し、かつ $n = 0, 1, 2$ または 3 を表す] のシランを溶剤中、ルテニウムの化合物からなる触媒の存在下に二酸化炭素と反応させるホルムオキシシランの製造方法において、触媒として、三塩化ルテニウムを使用することを特徴とする、ホルムオキシシランの製造方法。

【請求項 2】

式 $R_n SiH_{4-n}$ [式中、Rは、有機もしくは無機の置換基を表し、かつ $n = 0, 1, 2$ または 3 を表す] のシランを溶剤中、周期表の第 V I I I b 副族の遷移金属の化合物からなる触媒の存在下に二酸化炭素と反応させるホルムオキシシランの製造方法において、触媒として、遷移金属のハロゲン化物とニトリルとを式 $R_n SiH_{4-n}$ のシランの存在下に反応させることにより形成される遷移金属の化合物を使用することを特徴とする、ホルムオキシシランの製造方法。

【請求項 3】

$Si-H$ 基 1 当量あたり、遷移金属の当量に対して、触媒 $1/10 \sim 1/5000$ 当量を使用する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

溶剤としてニトリル、ベンゼン形芳香族化合物および／またはハロゲン化炭化水素を使用する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、請求項1または2の上位概念に記載のホルムオキシシランの製造方法に関する。

【0002】

一般式 $R_n Si [O-C(O)R']_{4-n}$ [式中、RおよびR'は、有機基または水素を表し、かつn=0、1、2または3を表す]のアシルオキシシランは、技術的に重要な意味を有する化合物の1つのクラスを形成する。酢酸のシリルエステル(R'=CH₃-)は、架橋RTV(room temperature vulcanisation)-シリコンを製造するために工業的な規模で使用されている。アシルオキシシランの架橋はシリルエステル基のわずかな加水分解性により開始される。たとえば衛生分野で使用するためのパッキング材料では、空気湿度は架橋を開始するためにすでに充分である(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第4版、第22巻、第77~80頁および第119~120頁)。ホルムオキシシラン(R'=H)はさらに、種々の支持体上で定義されたSiO₂層を製造する能力があり、これはCVD(chemical vapour deposition)により行われる(EP0778278A)。

10

【0003】

冒頭に記載した種類の方法は、H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, J. Chem. Soc. Chem. Comm.、1981年、213およびG. Suesse-Fink; J. Reiner, J. Organomet. Chem.、221、1981年、C36の刊行物から明らかである。

20

【0004】

この方法の場合、シランを溶剤中で均一系触媒の存在下に二酸化炭素によりヒドロシリル化する：



均一系触媒としてパラジウムおよびルテニウムの錯化合物を使用する。RR'R''SiH(R、R'、R''=CH₃-、C₂H₅-、-OCH₃)のタイプのシランの反応によりホルムオキシシランを形成するためには、触媒のモル当量あたり275の触媒サイクルが行われ、その際、反応条件は反応温度60℃~120℃、反応時間20時間~60時間ならびにCO₂圧力30~50バールである。触媒の後処理および再使用には言及されていない。

30

【0005】

二酸化炭素のヒドロシリル化は、以下の利点を有する：二酸化炭素は毒性ではなく、従って生態学的に懸念がない。さらに二酸化炭素はC₁-基質として類のないほど安価である。経済的な利点は特に、安価で、場合により再利用することができる触媒が発見されるときに達成される。

【0006】

従って本発明の課題は、冒頭に記載した種類の方法のために、より簡単で容易に製造することができ、ひいては安価な触媒を見いだすことに基づいており、該触媒は、大規模に入手可能であり、かつ高い活性および生成物選択性を有する。該触媒は適切な方法実施の際に再使用可能であるべきである。

40

【0007】

該課題は請求項1または2の特徴部に記載した触媒により解決される。その他の請求項では冒頭に記載した方法の有利な実施態様が記載されている。

【0008】

本発明による方法により、一般式 $R_n Si [O-C(O)H]_{4-n}$ のホルムオキシシランを製造することができる。Rは有機もしくは無機の置換基、有利にはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基またはハロゲン化物基またはR¹R²R³SiO基を表し、その際、R¹、R²およびR³は、別の有機もしくは無機の置換基を表す。

50

指数 n は、0～3の整数、有利には2または3を表すことができる。

【0009】

本発明によれば、第一の実施態様において触媒として、三塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を使用する。この実施態様の場合、アシルオキシシランを溶剤中に装入し、触媒を添加し、かつ二酸化炭素を圧入する。反応温度は $20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲であるとよい。二酸化炭素の分圧として1バール～200バールの範囲の圧力が適切であり、反応時間は0.5～50時間である。

【0010】

本発明の第二の実施態様では、触媒として、遷移金属のハロゲン化物とニトリルとを式 $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ のシランの存在下に反応させることにより生じる遷移金属の化合物を使用する。従ってこれは、シランと上記の触媒、有利には三塩化ルテニウムとから製造される予備成形された触媒である。予備成形は有利には常圧で実施する。シランと触媒、有利には $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ とをこのために溶剤、たとえばアセトニトリル中に溶解し、かつ該溶液を還流下で加熱する。予備成形の際に、総計式 $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{Ru}_3$ を有する特に触媒活性な化合物が生じる。

10

【0011】

予備成形触媒は、前記の炭素の分圧下で実施される、その後のヒドロシリル化の温度を、実質的に第一の実施態様の場合よりも低く選択することができるという利点を有する。

【0012】

従って第二の実施態様の場合、溶剤中のシランの溶液を装入し、かつ触媒、特に三塩化ルテニウムと一緒に上記の温度で添加することができる。該溶液を還流下に加熱した後で、二酸化炭素をそれ以上後精製しないで圧入し、かつ反応器を反応器内容物を攪拌しながら $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の温度に加熱する。反応時間は一般に、1～40時間である。反応器を引き続き冷却し、場合により放圧し、かつ反応生成物を蒸留、精留または抽出により単離する。

20

【0013】

溶剤としてニトリル、ベンゼン形芳香族化合物、ハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物が適切である。低沸点生成物のためには有利には高沸点のニトリルを溶剤として使用する。このことは、生じる生成物を直接蒸留によって反応混合物から分離することができ、かつ触媒を含有している残留物を別の反応のために利用することができるという利点を有する。

30

【0014】

Si-H 基1当量あたり、有利には活性金属の当量に対して、触媒を $1/10 \sim 1/5000$ 当量使用する。

【0015】

式 $\text{R}_n\text{Si}[\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{H}]_{4-n}$ の生成物の収率は、特に使用される触媒の種類とシランの置換基 R とに依存する。有利な場合では、使用されるシランに対して、ほぼ定量的な収率が得られる。TON (turn over number、触媒原子あたりの反応の回数) は、TOF (turn over frequency、1時間あたりの反応の回数) が 500h^{-1} までの場合には、バッチあたり5000モル Acyl oxy silan /モル aktives Metall までである。多官能性生成物 ($n=0, 1, 2$) は、その容易な加水分解性によって条件づけられて、シリコン材料のための架橋成分として使用することができる。

40

【0016】

本発明を以下では実施例に基づいて詳細に説明する。

【0017】

予備成形触媒の製造

アセトニトリル50ml中のジメチルフェニルシラン1.09gおよび $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x は分析された含水率から計算され、かつこの試験で使用されるバッチに関しては2.23である) 1.98gを還流下に4時間加熱した。得られた懸濁液を熱時に濾過し

50

、かつ得られた固体を、アセトニトリル、ジエチルエーテルおよびペンタンそれぞれ 6 ml を用いて 2 回洗浄した。高真空中で乾燥（24 時間）後に、総計式 $C_{24}H_{36}Cl_6N_{12}Ru_3$ を有するオレンジ色の固体 2.13 g（79%）が得られた。

【0018】

二酸化炭素のヒドロシリル化

一般的な作業方法（AAV）1：

上記の製造方法により製造した予備成形触媒をオートクレーブの反応室へ装入した後で、該反応室を閉じた。引き続きアセトニトリルおよびシランを添加し、ならびに必要とされる量の二酸化炭素を圧入した。記載されている反応条件（第 2 表）による反応が終了した後で、オートクレーブを計泡器を介して放圧し、反応溶液を取り出し、かつ場合により濾過した。溶剤を真空（8 ミリバール）中 30℃で除去し、かつ生成物を残留物から蒸留により取得した。

10

【0019】

一般的な作業方法（AAV）2：

上記の製造方法により製造した予備成形触媒をオートクレーブの反応室へ装入した後で、該反応室を閉じた。引き続き 3-フェニルプロピオニトリルおよびシランを添加し、ならびに必要とされる量の二酸化炭素を圧入した。記載されている反応条件（第 2 表）による反応が終了した後で、オートクレーブを計泡器を介して放圧し、反応溶液を取り出し、かつ場合により濾過した。生成物を蒸留により反応溶液から取得し、その際、触媒は難揮発性溶剤中に残留した。

20

【0020】

第 1 表には反応生成物の ^{29}Si -NMR シフト（ $CDCl_3$ ）が記載されている。試験条件は第 2 表に記載されている。第 2 表には、触媒反応による二酸化炭素のヒドロシリル化によるホルムオキシシランの合成の反応パラメータが記載されている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】反応生成物の ^{29}Si -NMR シフト（ $CDCl_3$ ）を示す。

【図 2】触媒反応による二酸化炭素のヒドロシリル化によるホルムオキシシランの合成の反応パラメータを示す。

【図 1】

第1表：触媒作用によるCO₂のヒドロシリル化により製造したホルムオキシシランの²⁹Si-NMR-シフト(CDCl₃) (第2表を参照のこと)

ホルムオキシシラン	δ ²⁹ Si-NMR [ppm]
HCOO-SiEt ₃	27.6
HCOO-SiHex ₃	24.9
HCOO-Si(CH ₂ Ph)Me ₂	22.0
HCOO-SiMe ₂ Ph	14.2
HCOO-SiMePh ₂	2.5
HCOO-Si(CH ₂ -CH=CH ₂)Me ₂	21.8
(HCOO) ₂ SiPh ₂	-26.8
HCOOSiMe ₂ OMe ₂ SiOCH	-6.0

【図 2】

第2表：触媒作用によるCO₂のヒドロシリル化により製造されるホルムオキシシランの各成分の反応パラメータ

No.	AAV	シラン	触媒		溶剤	CO ₂		T [°C]	p [bar]	収率 [%]		
			m [g]	Art		m [g]	V [ml]					
1	2	HSiEt ₃	4.65	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.0269	Ph(CH ₃) ₂ CN	30	3.5	20	100	16	91
2	1	HSiHex ₃	11.38	RuCl ₃ · x H ₂ O	0.0990	CH ₃ CN	30	26.4	62	100	81	84
3	1	HSi(CH ₂ Ph)Me ₂	6.01	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.0269	CH ₃ CN	30	3.5	20	80	10	90
4	1	HSiMe ₂ Ph	5.45	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.0269	CH ₃ CN	30	3.5	4	60	10	95
5	1	HSiMePh ₂ ¹⁾	5.45	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.0269	CH ₃ CN	30	3.5	20	40	8	22
6	1	HSiMePh ₂	7.93	ReCl ₅ · x H ₂ O	0.0198	CH ₃ CN	30	3.5	20	100	12	88
7	2	HSi(CH ₂ -CH=CH ₂)Me ₂	3.00	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.1006	Ph(CH ₃) ₂ CN	30	2.6	20	60	14	48
8	1	H ₂ SiPh ₂	3.69	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.1345	CH ₃ CN	30	26.4	20	70	62	89
9	1	HSiMe ₂ OMe ₂ SiH	2.69	Ru(CH ₃ CN) ₅ Cl ₂	0.1345	CH ₃ CN	30	3.5	4	70	11	74

¹⁾ 前の行からの試験の繰り返し：予備成形した触媒を低いプロセス温度で使用できることが明らかである：シランの完全な反応のために反応時間を調整しなくてはならない。

フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 エックハルト ディニウス

ドイツ連邦共和国 ライマースハイム アム フィッシュマル 9

(72)発明者 シュテファン ピッター

ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー ブーヘンリング 13ベー

(72)発明者 アーヒム ヤンセン

ドイツ連邦共和国 イエナ ベルクホフスヴェーク 6

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 特開平09-169773 (JP, A)

特開平10-182666 (JP, A)

特開昭49-110634 (JP, A)

特開2001-122883 (JP, A)

特開平10-212293 (JP, A)

特開平07-291980 (JP, A)

特開平1-245057 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07F 7/00