(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4560053号
(P4560053)

(45)発行日　平成22年10月13日(2010.10.13)　(24)登録日　平成22年7月30日(2010.7.30)

(51)Int.Cl.　　F I
C07F 7/12 (2006.01)　　C07F 7/12 D
C07B 61/00 (2006.01)　　C07F 7/12 F
C07B 61/00 300

請求項の数 17　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2006-544399 (P2006-544399)
(86)(22)出願日　平成16年10月21日 (2004.10.21)
(65)公表番号　特表2007-514708 (P2007-514708A)
(43)公表日　平成19年6月7日 (2007.6.7)
(86)国際出願番号　PCT/EP2004/052608
(87)国際公開番号　WO2005/058919
(87)国際公開日　平成17年6月30日 (2005.6.30)
審査請求日　平成19年1月16日 (2007.1.16)
(31)優先権主張番号　10361893.7
(32)優先日　平成15年12月19日 (2003.12.19)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　501073862
エボニック　デグサ　ゲーエムベーハー
Ｅｖｏｎｉｋ　Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　エッセン　レリングハウザー　シュトラーセ　１－１１
Ｒｅｌｌｉｎｇｈａｕｓｅｒ　Ｓｔｒａｓｓｅ　１－１１，　Ｄ－４５１２８　Ｅｓｓｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオロアルキル基を有するケイ素化合物をヒドロシリル化により製造する規定の方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フルオロオレフィンをＰｔ含有ヒドロシリル化触媒の存在下でヒドロシリル化することによって少なくとも１個のフルオロアルキル基を有するケイ素化合物を製造する方法において、
最初に、ハイドロジェンクロロシランを装入し、それを加熱すること、
次いで、フルオロオレフィンを計量供給し、そしてこの反応混合物を反応させること、
次いで、ヒドロシリル化生成物を単離することを含み、
その際、ヘキサクロロ白金酸又はＰｔ（０）錯体を基礎とするヒドロシリル化触媒を使用する方法。
【請求項２】
（ｉ）最初に、ハイドロジェンクロロシランを装入し、それを加熱し、不活性溶剤中に溶解したヒドロシリル化触媒を添加し、次いでフルオロオレフィンを計量供給するか又は、
（ｉｉ）最初に、ハイドロジェンクロロシランを装入し、それを加熱し、そしてフルオロオレフィンと、ヒドロシリル化触媒と、場合により溶剤との混合物を計量供給するか又は、
（ｉｉｉ）最初に、ハイドロジェンクロロシランと溶剤中に溶解したヒドロシリル化触媒との混合物を装入し、それを加熱し、そしてフルオロオレフィンを計量供給する、請求項１に記載の方法。

【請求項３】
最初に装入されたハイドロジェンクロロシラン又は最初に装入されたハイドロジェンクロロシラン含有混合物を、８５～１２０℃の範囲内の温度に加熱する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
ハイドロジェンクロロシランとフルオロオレフィンとを、モル比３：１～０．５：１で使用する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項５】
トルエン又はキシレンを不活性溶剤として使用する、請求項１から４までの何れか１項に記載の方法。
【請求項６】
触媒を、Ｐｔとハイドロジェンクロロシランとのモル比１：１０００００～１：１００で使用する、請求項１から５までの何れか１項に記載の方法。
【請求項７】
式（Ｉ）
$H_{(4-a-b)}SiR_aX_b$（Ｉ）
［式中、基Ｒは、同じか又は異なっており、かつＲは１～２０個の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状又は環状のアルキル基又はアリール基であり、ＸはＣｌであり、かつａ＝０、１、２又は３、かつｂ＝０、１、２又は３、かつ１≦（ａ＋ｂ）≦３］の少なくとも１種のハイドロジェンクロロシランを使用する、請求項１から６までの何れか１項に記載の方法。
【請求項８】
ヨウ素含有量が１５０質量ｐｐｍ未満であるフルオロオレフィンを使用する、請求項１から７までの何れか１項に記載の方法。
【請求項９】
ジエン含有量が１００質量ｐｐｍ未満であるフルオロオレフィンを使用する、請求項１から８までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１０】
含水量が１００質量ｐｐｍ未満であるフルオロオレフィンを使用する、請求項１から９までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１１】
式ＩＩ
$R^1Y_mCH=CH_2$　（ＩＩ）
［式中、R^1は、１～１２個の炭素原子を有するモノフッ素化、オリゴフッ素化又は過フッ素化アルキル基又は過フッ素化アリール基であり、Ｙは、－CH_2－、－Ｏ－、－Ｏ－CH_2－、－Ｓ－基であり、かつｍは、０又は１である］の少なくとも１種のフルオロオレフィンを使用する、請求項１から１０までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１２】
３，３，３－トリフルオロ－１－プロペン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデセン、１，１，２，２－テトラフルオロエチルアリルエーテル、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデセン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１１，１１，１２，１２，１２－ヘンエイコサフルオロドデセン及び３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１１，１１，１２，１２，１３，１３，１４，１４，１４－ペンタコサフルオロテトラデセンからなる群から選択されたフルオロオレフィンを使用する、請求項１から１１までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１３】
フルオロオレフィンを、前記の（ｉ）又は（ｉｉ）又は（ｉｉｉ）における最初に装入

されたハイドロジェンクロロシランに、１～１５バール（絶対圧）の圧力で添加する、請求項１から１２までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１４】
フルオロオレフィンを、クロロシラン１ｔに対して５０～３００ｌ／ｈの速度で計量供給する、請求項１から１３までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１５】
反応を、８５～１２０℃の範囲内の温度及び１．５～５０バール（絶対圧）の圧力で、４～２０時間の時間にわたって実施する、請求項１から１４までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１６】
ヒドロシリル化生成物を、生成物混合物から蒸留によって単離し、次いでそれをアルコールでエステル化し、その際、アルコールを０．１～１０％を超過して使用し、かつ使用されるアルコールが≦１質量％のメチルエチルケトン又は石油エーテルで変性されている、請求項１から１５までの何れか１項に記載の方法。
【請求項１７】
回分的に攪拌槽反応器内で実施する、請求項１から１６までの何れか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フルオロオレフィンをＰｔ含有ヒドロシリル化触媒の存在下でヒドロシリル化することによってフルオロアルキル基を有するケイ素化合物を製造する規定の方法に関する。更に、このヒドロシリル化生成物をエステル化して、相応のアルコキシシランを形成させてよい。
【０００２】
触媒存在下でのオレフィンのヒドロシリル化及びエステル化方法は、長きにわたり公知であり、かつ有機官能シランを製造するために重要な方法である。
【０００３】
ＤＥ２８５１４５６号Ａ１は、６バール（絶対圧）以下の圧力で、成分の液相が流れる管型反応器内の均質相中で使用されるヒドロシリル化触媒の存在下で実施される連続的なヒドロシリル化工程を開示している。この操作様式において使用される触媒の調製は、極めて複雑でもある。
【０００４】
ＥＰ００７５８６４号Ａ２及びＥＰ００７５８６５号Ａ２は、フルオロ官能オレフィンエーテルをオレフィン成分として使用する、ヒドロシリル化触媒の存在下でのヒドロシリル化によるヘキサフルオロプロピルオキシアルキルシラン及びテトラフルオロエチルオキシアルキルシランの製法に関する。これらの方法も、液相が流れる管型反応器内で６バール（絶対圧）以下の圧力で連続的に実施される。
【０００５】
ＥＰ０６５２２２２号Ａ１によれば、所望により不活性溶剤中の溶液として使用してよいＰｔ触媒又はＰｔ（０）錯体は単独では十分に活性を示さないので、ペルオキシドを使用してこの触媒を活性化させ、経済性を改善させなければならない。
【０００６】
更に、ＥＰ０８３８４６７号Ａ１は、最初にオレフィン成分及びＰｔ（０）錯体をキシレン又はトルエン中の溶液として装入し、そしてハイドロジェンクロロシランを室温で計量供給し、その際、温度が約１２０℃以上に突然上昇することを教示している。この方法では、オレフィンとハイドロジェンクロロシラン成分とをモル比＝１：１で使用する。この方法は、過圧下で実施してもよい。この方法では、９９質量％の収率及び＞９７面積％（ＧＣ－ＴＣＤ）の純度が達成される。しかしながら、この方法においては低い触媒活性も観察されることが欠点である。しかしながら、本発明者らの検討が示すように、これら

の方法は極めて不純物に感受性を示す。前記のプロセスの一つにおいて反応が生じなければ、そのバッチ全体は通例、使用不能となり、そして廃棄しなければならず、その際、それには高価なフルオロオレフィン成分も含まれている。

【０００７】

従って、本発明の課題は、フルオロアルキルクロロシランを製造する更なる方法、そしてこの方法の更なる過程において相応のフルオロアルキルアルコキシシランを製造する更なる方法を提供することである。特定の課題は、前記欠点を解消することである。

【０００８】

前記課題は、本発明により、特許請求の範囲の特徴部によって解決される。

【０００９】

驚くべきことに、最初にハイドロジェンクロロシランを撹拌槽反応器中に投入し、この内容物を加熱し、好ましくは過圧下で約９０℃～約１２０℃に予熱し、次いでフルオロオレフィンの計量供給のみを行い、次いでヒドロシリル化生成物を、例えば蒸留によって生成物混合物から単離すれば、所望により、実質的に不活性な溶剤中の溶液として、付加的な触媒活性を示すことなく使用してよいＰｔ触媒の存在下でフルオロオレフィンをヒドロシリル化することによって、工業規模で、簡易に経済的かつ確実にフルオロアルキルクロロシランを製造することもできることを見出した。

【００１０】

フルオロオレフィンは、良好に混合しつつ、少なくとも２時間、好ましくは４～１５時間、とりわけ６～８時間の時間にわたり適切に計量供給し、その際、１～５０バール（絶対圧）、好ましくは２～２０バール（絶対圧）、とりわけ３～１０バール（絶対圧）の圧力を設定し、このフルオロオレフィンの計量供給時間はトリクロロシラン１ｔに対するものである。

【００１１】

この反応は、一般的に発熱的に進行し、かつ本方法は有利には、８５～１２０℃、好ましくは９０～１１５℃、特に好ましくは１００～１１０℃の範囲内の温度で実施する。ヒドロシリル化も、一般的には、保護ガスのガスシール下で、例えば窒素下で実施する。

【００１２】

本方法の生成物の収率は、比較方法の収率を顕著に上回る。このように得られたフルオロアルキルシランは、純度が＞９９面積％（ＧＣ－ＴＣＤ）である。

【００１３】

本発明により得られたフルオロアルキルクロロシランは、次いで、自体公知のようにアルコールでエステル化してよい。例えば、メタノールを使用すると、公知のように、塩化水素が脱離して、相応のフルオロアルキルメトキシシランが形成され、エタノールを使用すると、相応のエトキシシランが得られ、プロパノールを使用すると、相応のプロポキシシランが得られる。

【００１４】

更に、未反応のトリクロロシラン及び蒸留において得られた溶剤を、出発成分として再使用することができる。

【００１５】

本発明にかかる方法は、特に、オレフィン中の不純物についての反応の感受性が減少することについて特筆に値する。それというのも、反応が生じなければ、この方法は本方法において適時に停止でき、その結果、極めて高価なフルオロオレフィンを節減し、かつ使用不能な混合物として廃棄する必要がなくなるからである。

【００１６】

更に、本方法は高温で操作でき、これにより、触媒活性をより良好に利用することさえできる。

【００１７】

従って、本発明は、フルオロオレフィンをＰｔ含有触媒の存在下でヒドロシリル化することによって、少なくとも１個のフルオロアルキル基を有するケイ素化合物を製造する方

法において、
最初に、ハイドロジェンクロロシランを装入し、それを加熱すること、
次いで、フルオロオレフィンを計量供給し、そしてこの反応混合物を反応させること、
次いで、ヒドロシリル化生成物を単離することを含む方法を提供する。
【００１８】
特に、以下の手順を本発明によって利用してよい：
（ｉ）最初に、ハイドロジェンクロロシランを装入し、それを加熱し、不活性溶剤中に溶解したヒドロシリル化触媒を添加し、次いでフルオロオレフィンを計量供給するか又は
（ｉｉ）最初に、ハイドロジェンクロロシランを装入し、それを加熱し、そしてフルオロオレフィンと、ヒドロシリル化触媒と、場合により溶剤との混合物を計量供給するか又は
（ｉｉｉ）最初に、ハイドロジェンクロロシランと溶剤中に溶解したヒドロシリル化触媒との混合物を装入し、それを加熱し、そしてフルオロオレフィンを計量供給する。
【００１９】
また、使用されるフルオロオレフィンの純度も白金触媒によるヒドロシリル化方法に顕著に影響を与えることを見出した。規定の純度のフルオロオレフィンを本方法において使用することが好ましい。
【００２０】
従って、有利には、ヨウ化物又はヨウ素（以下、省略してヨウ素と称する）含有率の極めて低いフルオロオレフィンを使用すれば、フルオロオレフィンをＰｔ触媒の存在下でヒドロシリル化することによって、フルオロアルキルクロロシランを、工業規模でさえ、予期せぬ触媒の失活を示すことなく、簡易に経済的かつ確実に製造できることをも見出した。
【００２１】
本発明にかかる方法は、好ましくは１５０質量ｐｐｍ未満のヨウ素、特に好ましくは１００質量ｐｐｍ未満のヨウ素、殊に好ましくは５０質量ｐｐｍ未満のヨウ素を含有するフルオロオレフィン、とりわけ１０質量ｐｐｍ未満のヨウ素、即ちヨウ化物又はヨウ素を検出下限まで下げて含有するフルオロオレフィンを使用して実施する。
【００２２】
本発明にかかる方法は、同様に、好ましくは１００質量ｐｐｍ未満、特に好ましくは＜５０質量ｐｐｍ、殊に好ましくは＜２０質量ｐｐｍのジエンの含有量を有するフルオロオレフィン、とりわけ１～１０質量ｐｐｍ又はそれ以下のジエンを含有するフルオロオレフィンを使用して実施し、このジエンは自体公知のように、相応のモノマーオレフィンの二量化により形成され得る。
【００２３】
また、本方法において使用されるフルオロオレフィンは、含水量が１００質量ｐｐｍ未満であることが望ましく、好ましくは含水量＝５０質量ｐｐｍであることが望ましい。一般的に、本発明にかかる方法は、加熱可能又は冷却可能であってよく、撹拌装置及び／又は還流冷却装置が適切に装備されており、かつ不活性ガス、例えば窒素下及び過圧下で操作できる撹拌容器中にハイドロジェンクロロシランを、投入し、そしてそれを加熱し、そしてフルオロオレフィンをＰｔ含有ヒドロシリル化触媒及び所望により溶剤の存在下で計量供給することよって実施することができる。次いで、有利には、この反応混合物を更に反応させ、そしてこのように得られた生成物混合物を後処理してよい。次いで、このように得られたフルオロアルキルクロロシランを自体公知のようにアルコールでエステル化して、相応のフルオロアルキルアルコキシシランを得てよい。
【００２４】
従って、本発明にかかる方法は、回分的に撹拌槽反応器内で実施することが好ましい。本方法は、連続的に実施してもよい。
【００２５】
本発明にかかる方法においては、ハイドロジェンクロロシラン及びフルオロオレフィンを、好ましくは３：１～０．５：１、特に好ましくは２：１～０．８：１、とりわけ１：

１～１．１：１のモル比で使用する。

【００２６】

Ｐｔ含有ヒドロシリル化触媒としては、例えば、白金オレフィン錯体、白金アルコール又は白金アルコキシド錯体、$H_2PtCl_6・6H_2O$とアセトン又はシクロヘキサノンとの反応生成物及び白金ビニルシロキサン錯体、特にヘキサクロロ白金酸、又は白金（０）錯体を、本発明にかかる方法に使用することが可能である。この白金触媒は、均質相中で適切に使用する。Ｐｔ（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン（以下、カールシュテット（Ｋａｒｓｔｅｄｔ）触媒とも称する）を使用し、その際、有利には触媒を不活性溶剤中の溶液として使用することが特に好ましい。好ましい不活性溶剤は、例えばトルエン及びキシレンである。本発明にかかる方法は、有利には、白金含有率が０．０１～２０質量％である触媒溶液を使用して実施する。

【００２７】

本発明にかかる方法においては、好ましくは、Ｐｔ触媒とシラン成分とを、Ｐｔとハイドロジェンクロロシランとのモル比１：１０００００～１：１０００、特に好ましくは１：５００００～１：５０００、とりわけ１：３００００～１：１００００で使用する。

【００２８】

特に本発明にかかる方法は、$H_{(4-a-b)}SiR_aX_b$（Ｉ）［式中、基Ｒは、同じか又は異なっており、かつＲは１～２０個の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状又は環状のアルキル基又はアリール基であり、ＸはＣｌ又はＢｒであり、かつａ＝０、１、２又は３、かつｂ＝０、１、２又は３、かつ$1 \leqq (a+b) \leqq 3$］の系列からの少なくとも１種のハイドロジェンクロロシラン、例えばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランを使用して実施する。

【００２９】

式ＩＩ

$R^1Y_mCH=CH_2$　（ＩＩ）

［式中、R^1は、１～１２個の炭素原子を有するモノフッ素化、オリゴフッ素化又は過フッ素化アルキル基又は過フッ素化アリール基であり、Ｙは、$-CH_2-$、－Ｏ－、$-O-CH_2-$、－Ｓ－基であり、かつｍは、０又は１である］の少なくとも１種のフルオロオレフィンを使用することも好ましい。かかるフルオロオレフィンの例は：$CF_3(CF_2)_nCH=CH_2$［式中、ｎ＝３，５，７，９，１１］及び$HCF_2CF_2OCH_2CH=CH_2$である。

【００３０】

特に有用なフルオロオレフィンは、３，３，３－トリフルオロ－１－プロペン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデセン、１，１，２，２－テトラフルオロエチルアリルエーテル、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデセン、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１１，１１，１２，１２，１２－ヘンエイコサフルオロドデセン又は３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１１，１１，１２，１２，１３，１３，１４，１４，１４－ペンタコサフルオロテトラデセンである。

【００３１】

本発明にかかる方法においては、第一の段階において最初に装入されたハイドロジェンクロロシランを好ましくは８５～１２０℃、特に好ましくは９０～１１５℃、とりわけ１００～１１０℃の範囲内の温度に加熱する。

【００３２】

本方法においては、不活性溶剤、溶剤混合物又は希釈剤、例えばキシレン、トルエンを、反応混合物に付加的に添加してよい。

【００３３】

更に、本発明にかかる方法の第二の段階におけるフルオロオレフィンの計量供給添加を

、好ましくは１～１５バール（絶対圧）、とりわけ２～９バール（絶対圧）の圧力で実施することが。

【００３４】

本発明にかかる方法においては、フルオロオレフィンを、クロロシラン１ｔの最初の装入物に対して、５０～３００ｌ／ｈ、好ましくは１００～２３０ｌ／ｈ、とりわけ１４０～１８０ｌ／ｈの速度で適切に導入する、すなわちフルオロオレフィンの計量供給添加及び反応成分の反応は、有利には、５～１２．５時間、好ましくは６～１０時間、とりわけ約８時間の時間にわたって生ずる。

【００３５】

次いで、このように得られた粗製生成物は又は生成物混合物を、引き続いての段階において蒸留によって後処理して、ヒドロシリル化生成物を単離し、次いでそれを自体公知のようにアルコールでエステル化してよい。例えば、メタノールを使用すると、公知のように、塩化水素が脱離して、相応のフルオロアルキルメトキシシランが形成され、エタノールを使用すると、相応のエトキシシランが得られ、プロパノールを使用すると相応のプロポキシシランが得られる。

【００３６】

エステル化は、アルコールをわずかに過剰に使用することが好ましく、特に好ましくは０．１～１０質量％、とりわけ１～５質量％を超過して使用して実施する。次いでこの生成物を、一般的には、アルカリ金属アルコキシドで中和して、形成された塩を分離する。このエステル化に使用されるアルコールは、通常、最大１％のメチルエチルケトンで変性させる。しかしながら、石油エーテル又は純粋アルコールで変性されたアルコールも有利に使用することができる。

【００３７】

本発明にかかる方法によって有利に得ることができるフルオロアルキル官能シランの例は、トリデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロオクチルトリクロロシラン、相応してトリデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロオクチルトリメトキシシラン及びトリデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロデシルトリメトキシシラン、$C_{10}F_{21}C_2H_4SiCl_3$、$C_{10}F_{21}C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_{10}F_{21}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$、$C_{12}F_{25}C_2H_4SiCl_3$、$C_{12}F_{25}C_2H_4Si(OCH_3)_3$、$C_{12}F_{25}C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$であるが、これは幾つかの例を挙げたにすぎない。

【００３８】

本発明を、以下の実験によって説明する：

比較例１

１２０ｇの３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン（ヨウ素含有量＝１７０質量ｐｐｍ）及び０．１７３３ｇのＣＰＣ０７２（キシレン中のＰｔ（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン、２質量％のＰｔを含有）（これはＰｔとフルオロオレフィンとのモル比１：２００００に相当）を、滴下漏斗を備えた２５０ｍｌの撹拌装置中に投入し、そして大気圧で５２ｇのトリクロロシランを窒素下で６時間の反応時間にわたって計量供給する。反応温度は８６～９３℃である。反応完了後のトリクロロ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランの収率は、使用された３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテンに対して２．６％である。

【００３９】

比較例２

１２０ｇの３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン（ヨウ素含有量＝６．５質量ｐｐｍ）及び０．１７３３ｇのＣＰＣ０７２（キシレン中のＰｔ（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン、２質量％のＰｔを含有）（こ

れはＰｔとフルオロオレフィンとのモル比１：２００００に相当）を、滴下漏斗を備えた２５０ｍｌの撹拌装置中に投入し、そして大気圧で５２ｇのトリクロロシランを窒素下で４．７時間の反応時間にわたって計量供給する。反応温度は８６～９３℃である。反応完了後のトリクロロ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランの収率は、使用された３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテンに対して８７％である。

【００４０】

実施例１

１００ｇのトリクロロシランを３５０ｍｌの鋼製オートクレーブ中に室温で投入し、０．３５ｇのＣＰＣ０７２（キシレン中のＰｔ（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン、２質量％のＰｔを含有）を窒素ガスシール下で添加し、次いで２２１．４ｇの３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン（ヨウ素含有量＝１７０質量ｐｐｍ）（これはＰｔとフルオロオレフィンとのモル比１：２００００に相当）を５．８～６バール（絶対圧）の内部の反応器圧で、４．５時間の時間にわたってポンプを用いて計量供給する。反応温度は、約３バール（絶対圧）で１１６～１２６℃に設定する。反応完了後のトリクロロ－（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランの収率は、使用された３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテンに対して８２％である。

【００４１】

実施例２

１００ｇのトリクロロシランを、３５０ｍｌの鋼製オートクレーブ内に室温で投入し、それを加熱し、そして０．３５ｇのＣＰＣ０７２（キシレン中のＰｔ（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン、２質量％のＰｔを含有）を窒素ガスシール下で添加し、次いで２４２．２ｇの３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン（ヨウ素含有量＝８質量ｐｐｍ）（これはＰｔとフルオロオレフィンとのモル比１：２００００に相当）を２～６バール（絶対圧）の反応器圧で４時間の時間にわたってポンプを用いて計量供給する。反応温度は１０２～１１６℃である。６．５時間の時間後に、使用された３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテンに対するトリクロロ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランの収率９４％が達せられた。

【００４２】

最初に、３２０ｇのトリクロロ－（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランを、窒素ガスシールがなされ、滴下漏斗を備えた１ｌの撹拌装置中に投入する。この最初の装入物を、装置内の液体が約１００℃の温度に達するまで加熱する。次いで、９１．８ｇのエタノール（１％メチルエチルケトンで変性）を約４時間の時間にわたって計量供給する。この計量供給添加の完了後に、この混合物を更に約２時間にわたって撹拌し、次いで冷却し、そして５５．０ｇの（２０％濃度）ナトリウムエトキシドを添加する。トリクロロ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランに対するこの収率は、９１．６％である。

【００４３】

実施例３

９５ｇのトリクロロシランを３５０ｍｌの鋼製オートクレーブ内に室温で投入し、それを加熱し、そして０．２１ｇのＣＰＣ０７２（キシレン中のＰｔ（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン、２質量％のＰｔを含有）を窒素ガスシール下で添加する。これは、Ｐｔとフルオロオレフィンとのモル比１：３３０００に相当する。次いで、２４２ｇの３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテン（ヨウ素含有量＝６．５質量ｐｐｍ）を、付加的な０．２１ｇのＣＰＣ０７２と一緒に、５．７～７．５バール（絶対圧）の反応器圧で、３時間の時間にわたってポンプを用いて計量供給する（最終的なＰｔとフルオロオレフィンとの比＝１：１７０００）。反応温度は１０

６～１２４℃である。４．８時間の時間後に、使用された３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクテンに対するトリクロロ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シランの収率９３％が達せられる。

フロントページの続き

(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
(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 ユスト
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン デューラーシュトラーセ ５７
(72)発明者 ザビーネ ギースラー
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン ブリュッグレエッカーヴェーク ２アー
(72)発明者 ペーター イェンクナー
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン リッターシュトラーセ １６ アー

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開２００１－０３１６８４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１３０２７８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１５８４７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３３５７８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１５４９９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２９７４２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F 7/00-7/30
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)