

(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
2019年9月19日(19.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/176704 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/21 (2006.01) *C08G 77/60* (2006.01) SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/009019 (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).
- (22) 国際出願日: 2019年3月7日(07.03.2019)
- (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 2018-048207 2018年3月15日(15.03.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ (**KUREHA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 良太 (**NAITO, Ryota**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 遠宮 拓(**TOHMIYA, Hiraku**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING CYCLIC POLYSILANE COMPOUND

(54) 発明の名称: 環状ポリシラン化合物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for preparing a cyclic polysilane compound from a silane monomer compound in one pot. This method for preparing a cyclic polysilane compound includes: a first step in which a silane monomer compound is added to and reacted with a mixture of a sodium dispersion and a solvent; and a second step in which an aromatic hydrocarbon is added to a reaction solution obtained in the first step, and the resultant mixture is heated and refluxed.

(57) 要約: シランモノマー化合物からワンポットで環状ポリシラン化合物を製造する方法を提供する。本発明に係る環状ポリシラン化合物の製造方法は、ナトリウムディスパーションと溶媒との混合液にシランモノマー化合物を添加し反応させる第一工程と、当該第一工程の反応液に芳香族炭化水素を添加し、加熱還流させる第二工程とを含む。



WO 2019/176704 A1

明 細 書

発明の名称：環状ポリシラン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環状ポリシラン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化ケイ素繊維は千数百度の高温大気中においても耐熱性および耐酸化性に優れた繊維である。この特性を生かし、原子力分野および航空宇宙分野での適用が期待されている。

[0003] 炭化ケイ素繊維は、前駆体であるポリカルボシラン等の有機ケイ素高分子化合物を、紡糸、不融化および焼成することによって得られる。超耐熱性の炭化ケイ素繊維を得るには、繊維を形成する高分子化合物への酸素原子の導入を抑制する必要がある。そのため、酸素含有量が少ない有機ケイ素高分子化合物を使用し、不融化の際には酸素を導入しない方法を採用することで、超耐熱性の炭化ケイ素繊維が製造されている。ドデカメチルシクロヘキサシラン等の環状ポリシラン化合物は、酸素含有率が0.1重量%程度のポリカルボシランを得ることができることから、炭化ケイ素繊維の前駆体となる有機ケイ素高分子化合物の原料として有用である（特許文献1）。

[0004] ドデカメチルシクロヘキサシランの製造方法として、特許文献2には、以下の方法が記載されている。まず、キシレンと金属ナトリウムとを加熱還流し、ジクロロジメチルシランを滴下してポリジメチルシランを得る。次いで精製したポリジメチルシランと金属ナトリウムのナフタレン分散体とテトラヒドロフラン（THF）とを室温で攪拌混合した後、攪拌しながら加熱還流後、室温まで冷却後、エタノールを添加する方法である。

[0005] また、ポリシラン化合物の製造方法として、特許文献3には、アルカリ金属を不活性溶媒に分散させた分散体およびモノマーの何れか一方を、当該分散体および当該モノマーの何れか他方を含む反応液に添加し、ポリシラン化合物を合成する第一工程と、当該ポリシラン化合物が合成された当該反応液

とアルコールおよび水を含む失活液とを反応させ、当該アルカリ金属を失活させる第二工程とを備えている方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国公開特許公報 特開平4－194028号公報（1992年7月14日公開）
- 特許文献2：日本国公開特許公報 特開昭54－130541号公報（1979年10月9日公開）
- 特許文献3：日本国公開特許公報 特開2017－57310号公報（2017年3月23日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献2のような技術では、合成したポリジメチルシランから溶媒（キシレン）を除去するための精製操作を含んでおり、操作が煩雑であるという問題がある。また、特許文献3のような技術では、アルコールおよび水を含む失活液を添加しアルカリ金属を失活させているため、得られたポリシラン化合物からさらにドデカメチルシクロヘキサシランを得るには、アルコールおよび水を除去するための精製操作が必要となり、やはり操作が煩雑であるという問題がある。
- [0008] 本発明の一態様は、シランモノマー化合物からワンポットで環状ポリシラン化合物を製造す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

- [0009] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法は、ナトリウムディスパージョンと溶媒との混合液にシランモノマー化合物を添加し反応させる第一工程と、上記第一工程の反応液に芳香族炭化水素を添加し、加熱還流させる第二工程とを含む。

発明の効果

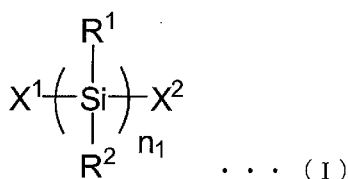
[0010] 本発明の一態様によれば、シランモノマー化合物からワンポットで環状ポリシラン化合物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] (概要)

本発明の一実施形態に係る環状ポリシラン化合物の製造方法は、ナトリウムディスパーションと溶媒との混合液に下記式(1)で示されるシランモノマー化合物を添加し反応させる第一工程と、上記第一工程の反応液に芳香族炭化水素を添加し、加熱還流させる第二工程とを含む。

[0012] [化1]



[0013] R^1 および R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 X^1 および X^2 はそれぞれ独立してアルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 n_1 は1以上の整数である。

[0014] R^1 および R^2 ならびに X^1 および X^2 におけるアルコキシ基としてはメトキシ基およびエトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等が挙げられる。これらはケイ素との電気陰性度差が大きく、シランモノマー化合物内で分子内分極を起こすため、反応性に富んでおり、反応において脱離基として機能する置換基である。このような置換基としては、シランモノマー化合物自体の安定性および安定供給の観点から、ハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。シランモノマー化合物におけるアルコキシ基またはハロゲン原子の数は、2つ以上(2つ、3つまたは4つ等)であるが、分岐なく環状ポリシラン化合物を形成する観点から、2つ(X^1 および X^2)であることが好ましい。1つのシランモノマー化合物における2つ以上のアルコキシ基またはハロゲン原子は、互いに同じであってもよいし、異なってもよい。

[0015] R^1 および R^2 における炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、

アルキニル基およびアリール基等が挙げられる。

- [0016] R^1 および R^2 は、鎖状ポリシラン化合物における側鎖、および、環状ポリシラン化合物における側鎖となり得る。そのため、合成目的の環状ポリシラン化合物に合わせてシランモノマー化合物の R^1 および R^2 を選択すればよい。一例において、 R^1 および R^2 は、水素原子または炭化水素基であることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、アルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。
- [0017] n_1 は1以上の整数であるが、合成目的の環状ポリシラン化合物のケイ素数以下である。 n_1 は、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10またはそれ以上であり得る。 n_1 は、シランモノマー化合物自体の安定性およびシランモノマー化合物どうしの反応性を高める観点から、1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。
- [0018] 一例において、シランモノマー化合物は、式(1)において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 X^1 および X^2 がそれぞれ独立してハロゲン原子を表し、 n_1 が1以上の整数であることが好ましい。
- [0019] 第一工程におけるシランモノマー化合物は、1種であってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。
- [0020] 本実施形態の特徴点の1つは、ナトリウムディスパージョンを用いて、原料であるシランモノマー化合物からワンポットで目的物である環状ポリシラン化合物を製造する点である。
- [0021] 第一工程では、シランモノマー化合物から、環状ポリシラン化合物および鎖状ポリシラン化合物が生成される。第二工程では、鎖状ポリシラン化合物が環状ポリシラン化合物に変換される。
- [0022] (第一工程)
ナトリウムディスパージョンと溶媒との混合液にシランモノマー化合物を添加し反応させる。
- [0023] 本明細書においてナトリウムディスパージョン(SD)とは、平均粒径1

μm 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の金属ナトリウムを電気絶縁油に分散させたものである。平均粒径は反応性および安全性の観点から、 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。電気絶縁油としては、流動パラフィン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。ナトリウムディスパーションにおける金属ナトリウムの量は、特に限定されないが、安全性の観点から、 $20\sim 30$ 重量%であることが好ましい。

[0024] ナトリウムディスパーションと混合される溶媒は、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の金属ナトリウムを分散させることができる液体であり、例えば、非プロトン性極性溶媒が挙げられ、なかでも金属ナトリウムと反応しないエーテル溶媒が好ましい。エーテル溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、1,2-ジメトキシエタン、4-メチルテトラヒドロピラン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、1,4-ジオキサン、およびシクロペンチルメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒は、単独でも用いてもよいし、2種以上の混合物としても用いてもよい。溶媒は、鎖状ポリシラン化合物と芳香族炭化水素およびナトリウムとから環状ポリシラン化合物を得る反応に好適な溶媒であることが好ましい。本実施形態では、第一工程において金属ナトリウムを溶融させる必要がないため、沸点が 90°C 未満、 85°C 未満、 80°C 未満、 75°C 未満、または 70°C 未満である溶媒を選択することができる。溶媒としては、第二工程での反応を阻害しない、テトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロピラン、およびシクロペンチルメチルエーテルが好ましく、テトラヒドロフランがより好ましい。

[0025] 混合液における溶媒の量は特に限定されないが、鎖状ポリシラン化合物の生成抑制の観点から、金属ナトリウム 1g あたり $5\sim 50\text{mL}$ であることが好ましく、 $10\sim 40\text{mL}$ であることがより好ましい。

[0026] 混合液調製時の温度は特に限定されないが、 $0^{\circ}\text{C}\sim$ 室温（ $23^{\circ}\text{C}\sim 27^{\circ}\text{C}$ ）で混合および攪拌することが好ましい。

[0027] 第一工程では、ナトリウムディスパーションと溶媒との混合液に対してシランモノマー化合物を添加する。これにより、添加した際に局所的にシラン

モノマー化合物の濃度が高くなることで低減される。そのため、第一工程において鎖状ポリシラン化合物が生成する反応よりも、鎖状ポリシラン化合物を経由せずに環状ポリシラン化合物が生成する反応の割合が増加するため、第二工程を経た後の環状ポリシラン化合物の最終的な収率が高まる。

[0028] 添加されるシランモノマー化合物は、単独でもよいし、溶媒と混合されていてもよい。一例において、シランモノマー化合物は常温で液体であるため、溶媒と混合され得る。当該溶媒としては、例えば、非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、1,2-ジメトキシエタン、4-メチルテトラヒドロピラン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、1,4-ジオキサン、およびシクロペンチルメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。溶媒は、鎖状ポリシラン化合物と芳香族炭化水素とから環状ポリシラン化合物を得る反応に好適な溶媒であることが好ましい。本実施形態では、第一工程において金属ナトリウムを溶融させる必要がないため、沸点が90℃未満、85℃未満、80℃未満、75℃未満、または70℃未満である溶媒を選択することができる。溶媒としては、第二工程での反応を阻害しない、テトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロピランおよびシクロペンチルメチルエーテルが好ましく、テトラヒドロフランがより好ましい。添加されるシランモノマー化合物が溶媒と混合されている場合、添加した際に局所的にシランモノマー化合物の濃度が高くなることで低減される。そのため、第一工程において鎖状ポリシラン化合物が生成する反応よりも、鎖状ポリシラン化合物を経由せずに環状ポリシラン化合物が生成する反応の割合が増加するため、第二工程を経た後の環状ポリシラン化合物の最終的な収率が高まる。

[0029] また、第二工程より後に行われ得る精製の容易性の観点から、ナトリウムディスパージョンと溶媒との混合液における溶媒と、シランモノマー化合物における溶媒とが同じ溶媒であることが好ましい。

[0030] シランモノマー化合物が溶媒と混合されている場合、溶媒の量は特に限定

されないが、鎖状ポリカルボシランの生成抑制の観点から、シランモノマー化合物 1 g あたり、1 ～ 50 mL であることが好ましく、5 ～ 20 mL であることがより好ましい。

[0031] ナトリウムディスパーションに含まれる金属ナトリウムの量とシランモノマー化合物の量との比は、特に限定されないが、環状ポリシラン化合物の収率の観点から、金属ナトリウムはシランモノマー化合物のアルコキシ基またはハロゲン原子、それぞれ 1 官能基あたり、1.25 モル当量以上であることが好ましく 1.50 モル当量以上であることがより好ましく、2.5 モル当量以上であることがさらに好ましく、また、反応後処理の観点から、3 モル当量以下であることが好ましい。

[0032] シランモノマー化合物と溶媒との混合液の調製温度は特に制限されないが、0℃～室温で混合および攪拌することが好ましい。

[0033] シランモノマー化合物は分割添加することが好ましく、滴下することがより好ましい。これにより、局所的にシランモノマー化合物の濃度が高まることで低減されるため、鎖状ポリシラン化合物の生成が抑えられる。そのため、第一工程において鎖状ポリシラン化合物を経由せずに環状ポリシラン化合物が生成する反応の割合が増加し、第二工程を経た後の環状ポリシラン化合物の最終的な収率が高まる。

[0034] ナトリウムディスパーションと溶媒との混合液にシランモノマー化合物を添加する際、当該混合液の温度は、-10℃以上であることが好ましく、-5℃以上であることがより好ましく、また、還流温度未満であることが好ましく、50℃未満であることがより好ましく、45℃未満であることがより好ましく、40℃未満であることがより好ましく、35℃未満であることがより好ましく、30℃未満であることがより好ましく、25℃未満であることがより好ましく、発熱抑制の観点から、室温以下であることがさらに好ましく、20℃未満であることがさらに好ましく、15℃未満であることがさらに好ましく、10℃未満であることがさらに好ましく、5℃未満であることがさらに好ましい。一例において、当該混合液の温度は、0℃である。こ

こで、「混合液の還流温度」とは、「混合液を徐々に加熱した際に、還流が起こり始める時点の温度」を指す。したがって、「還流温度未満」とは、「還流し得る温度の下限の温度より低い」ことを指す。

[0035] 混合液にシランモノマー化合物を添加する時間は、特に限定されず、全体の容量等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、混合液 1 m l 当たり 5 ～ 1 5 分であることが好ましく、9 ～ 1 2 分であることがより好ましい。

[0036] シランモノマー化合物の添加後に温度を上げることが好ましい。すなわち、第一工程において、混合液が第 1 の温度である期間にシランモノマー化合物を添加し、シランモノマー化合物の添加終了後、第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で反応を継続させることが好ましい。これにより、第一工程での環状ポリシラン化合物の収率が高まる。これは、添加時には発熱および過剰反応を抑制することができ、且つ、添加後には反応の進行を加速させることができるためと考えられる。なお、第 1 の温度は、上述の、混合液にシランモノマー化合物を添加する際の当該混合液の温度である。

[0037] 第 2 の温度は、0℃以上であることが好ましく、5℃以上であることがより好ましく、また、還流温度未満であることが好ましい。一例において、当該混合液の温度は、室温である。

[0038] 第 2 の温度における反応時間は、特に限定されず、全体の容量等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、3 ～ 2 5 時間であることが好ましい。

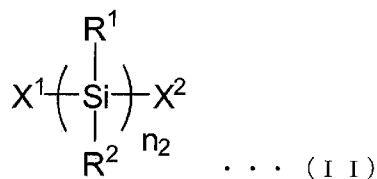
[0039] 第一工程における反応は、局所的に濃度が高まることを低減する観点から、攪拌しながら行うことが好ましい。

[0040] 第一工程により、シランモノマー化合物から環状ポリシラン化合物および鎖状ポリシラン化合物が生成し得る。

[0041] 鎖状ポリシラン化合物は、原料のシランモノマー化合物が直鎖状または、主鎖と側鎖とをもつ分岐構造状に重合した化合物である。本実施形態で生成する鎖状ポリシラン化合物は、例えば、下記式で示される。

[0042]

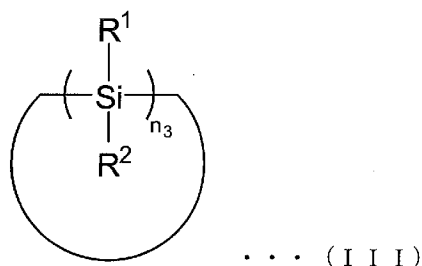
[化2]



[0043] R^1 および R^2 は、それぞれ原料のシランモノマー化合物における R^1 および R^2 と同一であり、 X^1 および X^2 はそれぞれ原料のシランモノマー化合物における X^1 および X^2 と同一である。 n_2 は2以上の整数である。

[0044] 環状ポリシラン化合物は、原料のシランモノマー化合物が環状または多環状に重合した化合物であり、シランまたは有機シランの側鎖を有することもある。本実施形態で生成する環状ポリシラン化合物は、例えば、下記式で示される。

[0045] [化3]



[0046] R^1 および R^2 は、それぞれ原料のシランモノマー化合物における R^1 および R^2 と同一である。 n_3 は3以上の整数である。 n_3 は、例えば、3、4、5、6、7、8、9、10またはそれ以上であり得る。一例において、 n_3 は6であることが好ましい。

[0047] なお、原料のシランモノマー化合物の R^1 または R^2 がハロゲン原子またはアルコキシ基である場合、側鎖を有する環状または多環状のポリシラン化合物が得られることがある。

[0048] 本実施形態では、第一工程と第二工程との間で精製を行わない。

[0049] (第二工程)

第二工程では、第一工程の反応液に芳香族炭化水素を添加し、加熱還流させる。

- [0050] 芳香族炭化水素としては、ナフタレン、およびアントラセン等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、反応後の環状ポリシラン化合物の精製分離操作が容易であることから、ナフタレンが好ましい。芳香族炭化水素は、1種であってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。
- [0051] 芳香族炭化水素の量は、特に限定されないが、環状ポリシラン化合物の収率の観点から、芳香族炭化水素はシランモノマー化合物の0.1モル当量以上であることが好ましく、0.2モル当量以上であることがより好ましく、また、反応発熱および反応後の分離性の観点から、1.0モル当量以下であることが好ましい。
- [0052] 第二工程における反応温度は、反応液が還流する温度である限り特に限定されず、溶媒の種類に応じて選択すればよい。例えば溶媒がテトラヒドロフランである場合、温度は、60～70℃であることが好ましい。なお、添加は還流温度未満（例えば室温）で行ってもよい。
- [0053] 第二工程における反応時間は、特に限定されず、全体の容量等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、1～8時間であることが好ましく、3～8時間であることがより好ましい。
- [0054] 第二工程における反応は、局所的に濃度が高まることを低減する観点から、攪拌しながら行うことが好ましい。
- [0055] 本実施形態では、第一工程の反応液を精製する（生成物を単離する）ことなく、第一工程の反応液に芳香族炭化水素を添加する。そのため、第二工程における反応に必要な金属ナトリウムおよび溶媒は第一工程から引き継がれる。そのため、安価で且つ環境に優しい。
- [0056] 第二工程により、第一工程で生成した鎖状ポリシラン化合物から環状ポリシラン化合物が生成する。本実施形態で生成する環状ポリシラン化合物は、第一工程で説明したとおりである。このように第二工程を行うことにより、環状ポリシラン化合物の全体的な収率を高めることができる。
- [0057] 第二工程後の環状ポリシラン化合物は、反応液のまま取得してもよく、後処理を行い溶液として、もしくは単離操作を行って単体として取得してもよ

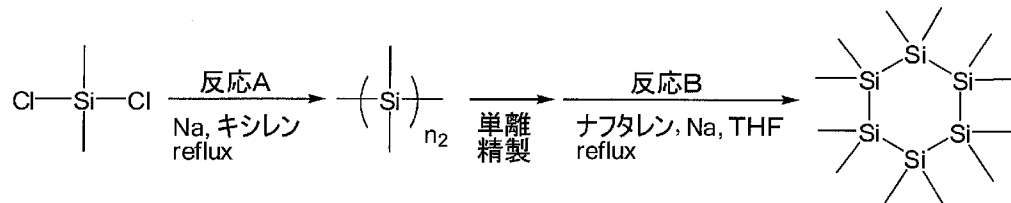
い。単離操作としては晶析操作、蒸留操作および昇華操作等が挙げられる。単離操作はこれらのうち1種類でもよく、2種類以上を組み合わせる操作してもよい。

[0058] (従来の製造方法と本実施形態の製造方法との比較)

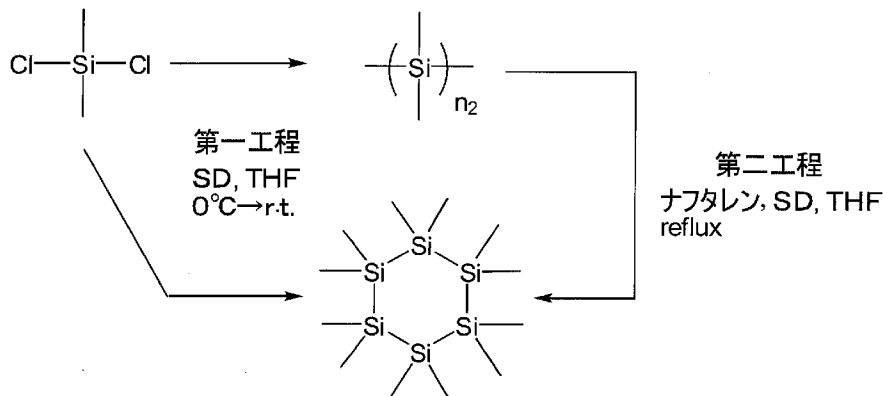
本実施形態をより理解するために、従来の製造方法の一例と本実施形態の製造方法の一例とを比較しながら説明する。ここでは、一例としてジクロロジメチルシラン（シランモノマー化合物）からドデカメチルシクロヘキサシラン（環状ポリシラン化合物）を製造する場合を用いて説明するが、本実施形態はこれに限定されるわけではない。また、溶媒および温度条件等も一例であり、本実施形態はこれに限定されるわけではない。

[0059] [化4]

<従来の製造方法>



<本実施形態の製造方法>



[0060] 従来の製造方法の一例では、まず、金属ナトリウムとキシレンとを加熱還流し、続いてジクロロジメチルシランを滴下してポリジメチルシランを得る（反応A）。次いで、得られたポリジメチルシランを単離および精製する。そして精製したポリジメチルシランとTHFと金属ナトリウムのナフタレン分散体とを室温で攪拌混合した後、攪拌しながら加熱還流してドデカメチルシクロヘキサシランを得る（反応B）。ここで、反応Bでは、反応の溶媒依

存性の観点から、THFの代わりに反応Aで用いたキシレンを溶媒として用いることができない。一方、反応Aでは、金属ナトリウムを溶融させるために温度を高くする必要があるが、THFの沸点は金属ナトリウムの融点よりも低いため、キシレンの代わりに反応Bで用いるTHFを溶媒として用いることができない。それゆえ、従来の製造方法では、反応Aと反応Bとで溶媒を異なるものにする必要があり、中間体であるポリジメチルシランを得た後に、単離および精製を行う必要がある。よって、従来の製造方法はワンポットで行うことはできず、操作が煩雑である。

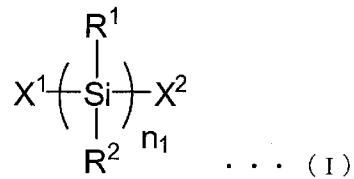
[0061] 一方、本実施形態に係る製造方法の一例では、まず、ナトリウムディスパーション（SD）を用いて還流温度未満で反応させてポリジメチルシランとドデカメチルシクロヘキサシランを得る（第一工程）。次いで、当該反応液にナフタレンを添加し、加熱還流させて、ポリジメチルシランをドデカメチルシクロヘキサシランに変換する（第二工程）。ここで、第一工程では、ナトリウムディスパーションを用いるため、金属ナトリウムの溶融温度まで温度を上げる必要がない。そして、温度を上げる必要がないため、THFを用いることができる。そのため、第一工程と第二工程とで同じ溶媒を用いることができる。すなわち、単離および精製を行うことなく、シランモノマー化合物からワンポットで環状ポリシラン化合物を製造することができる。したがって、従来の製造方法と比較して、操作が簡便である。さらに、反応に必要な金属ナトリウムおよび溶媒を2つの工程（第一工程と第二工程）で共通に用いることができるため、安価で且つ環境に優しい。また、第一工程においてドデカメチルシクロヘキサシランが得られ、さらに第二工程を行うことで、第一工程で生成したポリジメチルシランからドデカメチルシクロヘキサシランがさらに得られる。そのため、最終的な収率が良好であり得る。

[0062] （まとめ）

以上のように、本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法は、ナトリウムディスパーションと溶媒との混合液に下記式（I）で示すシランモノマー化合物を添加し反応させる第一工程と、上記第一工程の反応液に

芳香族炭化水素を添加し、加熱還流させる第二工程とを含む。

[0063] [化5]



[0064] 式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基、アルコキシ基またはハロゲン原子等を表し、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立してアルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 n_1 は1以上の整数である。

[0065] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記シランモノマー化合物を分割添加することが好ましい。

[0066] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記混合液および上記反応液の温度は、 -10°C 以上、還流温度未満であることが好ましい。

[0067] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記第一工程において、上記混合液が第1の温度である期間に上記シランモノマー化合物を添加し、上記シランモノマー化合物の添加終了後、上記第1の温度よりも高い第2の温度で反応を継続させることが好ましい。

[0068] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記ナトリウムディスパージョンは、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の金属ナトリウムを電気絶縁油に分散させたものであることが好ましい。

[0069] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、添加される上記シランモノマー化合物は、溶媒と混合されていることが好ましい。

[0070] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記混合液における溶媒と、上記シランモノマー化合物における溶媒とが同じ溶媒であることが好ましい。

[0071] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記混合液における溶媒は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましい。

[0072] 本発明の一態様に係る環状ポリシラン化合物の製造方法において、上記非

プロトン性極性溶媒は、エーテル溶媒であることが好ましい。

[0073] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0074] 〔実施例 1〕

200 mL の 4 つ口フラスコに 30 mL のテトラヒドロフランと 11.07 g のナトリウムディスパーション（「25 重量%ナトリウム分散体」）とを仕込み、撹拌することで混合液を調製した。25 mL のテトラヒドロフランに 3.22 g のジクロロジメチルシランを溶解し、シランモノマー化合物溶液を調製した。上記混合液を冷却して 0℃ に保ち、撹拌しながら上記シランモノマー化合物溶液を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後、室温で 3 時間撹拌し、その後一晩反応させた（第一工程）。次いで、そこに 0.83 g のナフタレンを室温で添加し、撹拌下、4 時間加熱還流した（第二工程）。加熱を停止し反応液分析を行ったところ、環状ポリシラン化合物であるドデカメチルシクロヘキサシランの生成が確認され、その収率は 87.3% であった。

[0075] 〔実施例 2〕

ナトリウムディスパーションの添加量を 8.86 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてドデカメチルシクロヘキサシランを合成した。その収率は 83.4% であった。

[0076] 〔実施例 3〕

ナトリウムディスパーションの添加量を 5.88 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてドデカメチルシクロヘキサシランを合成した。その収率は 71.6% であった。

[0077] 実施例 1 ～ 3 の結果を以下の表に示す。なお、表中の「SD」はナトリウムディスパージョンを意味する。

[0078] [表1]

	SD添加量 (g)	脱離基 1 置換基あたりの ナトリウム添加量 (mol当量)	収率 (%)
実施例 1	11.07	2.5	87.3
実施例 2	8.86	2.0	83.4
実施例 3	5.88	1.3	71.6

[0079] [参考例 1]

200 mL の 4 つ口フラスコに 30 mL のテトラヒドロフランと 5.88 g のナトリウムディスパージョン（「25 重量%ナトリウム分散体」）とを仕込み、撹拌することで混合液を調製した。25 mL のテトラヒドロフランに 3.22 g のジクロロジメチルシランを溶解し、シランモノマー化合物溶液を調製した。上記混合液を冷却して 0℃ に保ち、撹拌しながら上記シランモノマー化合物溶液を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後、室温で 3 時間撹拌し、その後室温で一晩反応させた（第一工程）。反応液分析を行ったところ、環状ポリシラン化合物であるドデカメチルシクロヘキサシランの生成が確認され、その収率は 24.5% であった。

[0080] [参考例 2]

第一工程におけるシランモノマー化合物溶液滴下終了後の温度を 0℃（参考例 1 では室温）としたこと以外は、参考例 1 と同様にして環状ポリシラン化合物であるドデカメチルシクロヘキサシランを得た。その収率は 20.8% であった。

[0081] [参考例 3]

第一工程におけるシランモノマー化合物溶液滴下終了後の温度を 55℃ としたことは、参考例 1 と同様にして環状ポリシラン化合物であるドデカメチルシクロヘキサシランを得た。その収率は 28.9% であった。

[0082] [参考例 4]

テトラヒドロフランとナトリウムディスパージョンとの混合液調製時の温度および第一工程における混合液にシランモノマー化合物溶液を滴下する際

の温度を 55℃（参考例 1 では何れも 0℃）とし、第一工程におけるシランモノマー化合物溶液滴下終了後の温度を 55℃（参考例 1 では室温）としたこと以外は、参考例 1 と同様にして環状ポリシラン化合物であるドデカメチルシクロヘキサシランを得た。その収率は 23.0%であった。

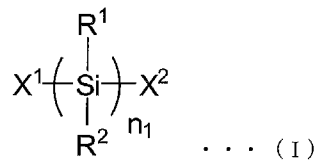
産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、原子力分野および航空宇宙分野での適用が期待されている炭化ケイ素繊維の原料である環状ポリシラン化合物の製造に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ナトリウムディスパーションと溶媒との混合液に下記式（I）で示されるシランモノマー化合物を添加し反応させる第一工程と、上記第一工程の反応液に芳香族炭化水素を添加し、加熱還流させる第二工程とを含む、環状ポリシラン化合物の製造方法。

[化1]



（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子またはアルコキシ基を表す。 n_1 は1以上の整数である。）

[請求項2] 上記シランモノマー化合物を分割添加する、請求項1に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

[請求項3] 上記混合液および上記反応液の温度は、 -10°C 以上、還流温度未満である、請求項1または2に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

[請求項4] 上記第一工程において、上記混合液が第1の温度である期間に上記シランモノマー化合物を添加し、上記シランモノマー化合物の添加終了後、上記第1の温度よりも高い第2の温度で反応を継続させる、請求項1～3のいずれか1項に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

[請求項5] 上記ナトリウムディスパーションは、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の金属ナトリウムを電気絶縁油に分散させたものである、請求項1～4のいずれか1項に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

[請求項6] 添加される上記シランモノマー化合物は、溶媒と混合されている、請求項1～5のいずれか1項に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

法。

- [請求項7] 上記混合液における溶媒と、上記シランモノマー化合物における溶媒とが同じ溶媒である、請求項6に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。
- [請求項8] 上記混合液における溶媒は、非プロトン性極性溶媒である、請求項1～7のいずれか1項に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。
- [請求項9] 上記非プロトン性極性溶媒が、エーテル溶媒である請求項8に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/009019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07F7/21 (2006.01) i, C08G77/60 (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)

Int.Cl. C07F7/21, C08G77/60

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAplus/REGISTRY (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	WO 2017/179369 A1 (NIPPON SODA CO., LTD.) 19 October 2017, paragraphs [0017]-[0018], [0020], example 1, claims & EP 3444293 A1 (example 1) & KR 10-2018-0108688 A & CN 108884228 A	1-4, 6, 8-9 5, 7
A	JP 54-130541 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO., LTD.) 09 October 1979, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 54-24874 A (TOSHIBA SILICONES KK) 24 February 1979, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 4-288333 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 October 1992, claims, examples & US 5237033 A (examples)	1-9

☐ 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
20 May 2019 (20.05.2019)

Date of mailing of the international search report
28 May 2019 (28.05.2019)

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（IPC））

Int.Cl. C07F7/21(2006.01)i, C08G77/60(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（IPC））

Int.Cl. C07F7/21, C08G77/60

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

CAplus/REGISTRY (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	WO 2017/179369 A1 (日本曹達株式会社) 2017.10.19, 0017~0018、0020、実施例1、請求の範囲 & EP 3444293 A1 (Example 1) & KR 10-2018-0108688 A & CN 108884228 A	1-4, 6, 8-9 5, 7

☑ 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

20.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

西澤 龍彦

4 H

5376

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
A	JP 54-130541 A (川研フアインケミカル株式会社) 1979. 10. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 54-24874 A (東芝シリコン株式会社) 1979. 02. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 4-288333 A (信越化学工業株式会社) 1992. 10. 13, 特許請求の範囲、実施例 & US 5237033 A (EXAMPLE)	1-9