

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-526612  
(P2005-526612A)

(43) 公表日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	F 1		テーマコード (参考)
B 01 J 21/06	B 01 J 21/06	Z	4 G 06 9
B 01 J 37/04	B 01 J 37/04	1 O 1	4 H 03 9
B 01 J 37/08	B 01 J 37/08		4 H 04 9
C 07 F 7/12	C 07 F 7/12	H	
// C 07 B 61/00	C 07 B 61/00	3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-507486 (P2004-507486)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成15年5月13日 (2003.5.13)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成17年1月19日 (2005.1.19)		GENERAL ELECTRIC COMPANY
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/015032		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 國際公開番号	W02003/099829		クタディ、リバーロード、1番
(87) 國際公開日	平成15年12月4日 (2003.12.4)	(74) 代理人	100093908
(31) 優先権主張番号	10/150,829		弁理士 松本 研一
(32) 優先日	平成14年5月20日 (2002.5.20)	(74) 代理人	100105588
(33) 優先権主張国	米国(US)		弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和
		(74) 代理人	100129779
			弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 メチルクロロシラン反応において生成速度を高めるとともに、他の生成物よりもジメチルジクロロシランを選択的に生成させる。

【解決手段】 本発明の触体の製造方法は、ケイ素と塩化第一銅とを反応させて濃縮触媒触体を形成する工程を含む。本発明のアルキルハロシランの製造方法は、ケイ素と塩化第一銅とを混合して濃縮触体を形成する媒体形成工程と、この濃縮触体の存在下でアルキルハライドとケイ素との反応を行ってアルキルハロシランを生成する反応工程を含む。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ケイ素と塩化第一銅とを反応させて濃縮触媒触体を形成する工程を含む、触体の製造方法。

**【請求項 2】**

濃縮触媒触体が、全触体に対して約 5 重量 % ~ 約 60 重量 % の範囲の最終銅濃度を有する、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

濃縮触媒触体が、全触体に対して約 15 重量 % ~ 約 40 重量 % の範囲の最終銅濃度を有する、請求項 2 記載の方法。 10

**【請求項 4】**

触体が銅、Cu<sub>5</sub>Si 及び Cu<sub>3</sub>Si の混合物を含有する、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 5】**

ケイ素と塩化第一銅との反応が四塩化ケイ素副生物を生成する、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 6】**

反応を約 250 ~ 約 350 の範囲の温度で行う、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 7】**

反応を約 280 ~ 約 320 の範囲の温度で行う、請求項 6 記載の方法。

**【請求項 8】**

ケイ素が粉末状である、請求項 1 記載の方法。 20

**【請求項 9】**

ケイ素粉末と塩化第一銅とを約 280 ~ 約 320 の範囲の温度で反応させて濃縮触媒触体を形成する工程を含み、前記濃縮触媒触体が、全触体に基対して約 15 重量 % ~ 約 40 重量 % の範囲の最終銅濃度を有する、触体の製造方法。

**【請求項 10】**

ケイ素と塩化第一銅とを混合して濃縮触体を形成する媒体形成工程と、この濃縮触体の存在下でアルキルハライドとケイ素との反応を行ってアルキルハロシランを生成する反応工程を含む、アルキルハロシランの製造方法。

**【請求項 11】**

濃縮触体の存在下でのアルキルハライドとケイ素との反応が、濃縮触体中に存在する形態の銅以外の形態の銅を実質的に含まない、請求項 10 記載の方法。 30

**【請求項 12】**

濃縮触媒触体が、全触体に対して約 5 重量 % ~ 約 60 重量 % の範囲の最終銅濃度を有する、請求項 10 記載の方法。

**【請求項 13】**

濃縮触媒触体が、全触体に対して約 15 重量 % ~ 約 40 重量 % の範囲の最終銅濃度を有する、請求項 12 記載の方法。

**【請求項 14】**

触体が銅、Cu<sub>5</sub>Si 及び Cu<sub>3</sub>Si の混合物を含有する、請求項 10 記載の方法。

**【請求項 15】**

ケイ素と塩化第一銅との反応が四塩化ケイ素副生物を生成する、請求項 10 記載の方法。 40

**【請求項 16】**

反応を約 250 ~ 約 350 の範囲の温度で行う、請求項 10 記載の方法。

**【請求項 17】**

反応を約 280 ~ 約 320 の範囲の温度で行う、請求項 16 記載の方法。

**【請求項 18】**

ケイ素が粉末状である、請求項 10 記載の方法。

**【請求項 19】**

アルキルハロシラン反応がさらに亜鉛 - 錫触媒を含有する、請求項 10 記載の方法。 50

**【請求項 2 0】**

前記アルキルハライドが塩化メチルを含有する、請求項 1 0 記載の方法。

**【請求項 2 1】**

前記アルキルハロシランがジメチルジクロロシランを含有する、請求項 2 0 記載の方法。  
。

**【請求項 2 2】**

前記反応を流動床反応器で行う、請求項 1 0 記載の方法。

**【請求項 2 3】**

前記反応を固定床反応器で行う、請求項 1 0 記載の方法。

**【請求項 2 4】**

前記反応を攪拌床反応器で行う、請求項 1 0 記載の方法。 10

**【請求項 2 5】**

請求項 1 0 記載の方法で製造した触体を含む流動床反応器。

**【請求項 2 6】**

請求項 1 0 記載の方法で製造した触体を含む固定床反応器。

**【請求項 2 7】**

請求項 1 0 記載の方法で製造した触体を含む攪拌床反応器。

**【請求項 2 8】**

ケイ素粉末と塩化第一銅とを約 280 ~ 約 320 の範囲の温度で反応させて、全触体に対して約 15 重量 % ~ 約 40 重量 % の範囲の最終銅濃度を有する濃縮触媒触体を形成し、 20

塩化メチルとケイ素との反応を前記濃縮触媒触体の存在下で行ってジメチルジクロロシランを生成する

工程を含む、ジメチルジクロロシランの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

この発明は、触体の製造方法、特に、ケイ素粉末、アルキルハライド及び銅触媒の直接反応用の触体の製造方法に関する。 30

**【背景技術】****【0002】**

Rochow の米国特許第 2380995 号に、銅 - ケイ素合金の存在下でのケイ素粉末とアルキルハライドとの直接反応によりアルキルハロシラン混合物を製造することが開示されている。この反応は普通「直接反応」あるいは「直接法」という。反応は以下のように要約できる。

**【0003】****【化1】**

(I)



40

50

## 【0004】

式中、M e はメチルである。

## 【0005】

メチルクロロシラン粗生成物の生成時に、上記メチルクロロシラン類のほかに、「残余物」も形成される。残余物は、メチルクロロシラン粗生成物中の沸点が大気圧で約70より高い生成物を意味する。残余物は、種々の材料、具体的にはジシラン類、例えば対称な1,1,2,2-テトラクロロジメチルジシラン、1,1,2-トリクロロトリメチルジシラン、ジシロキサン類、ジシリメチレン類、及び他の高沸点種、例えばトリシラン類、トリシロキサン類、トリシリルメチレン類などからなる。

## 【特許文献1】米国特許第2380995号

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

一般に、メチルクロロシラン反応において生成速度を高めるとともに、他の生成物よりもジメチルジクロロシランを選択的に生成するのが望ましい。アルキルハロシラン反応を改良し、アルキルハロシラン生成物の収率を高めるための新規技術が絶えず求められている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、ケイ素と塩化第一銅とを反応させて濃縮触媒触体を形成する工程を含む、触体の製造方法を提供する。

## 【0008】

本発明の別の実施態様は、ケイ素と塩化第一銅とを混合して濃縮触体を形成する媒体形成工程と、この濃縮触体の存在下でアルキルハライドとケイ素との反応を行ってアルキルハロシランを生成する反応工程を含む、アルキルハロシランの製造方法を提供する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

本発明では、アルキルハロシランを製造するための触体を、ケイ素と塩化第一銅との反応により製造する。ケイ素と塩化第一銅との反応は、濃縮量のCu、Cu<sub>5</sub>Si及びCu<sub>3</sub>Siの混合物を生成する。得られる固体はケイ素と銅を含有し、触体(contact mass)と呼ばれている。ここで「濃縮」とは、触体が全触体に対して約5重量%～約60重量%の範囲、好ましくは約15重量%～約40重量%の範囲の銅含量を有することを意味する。ケイ素と塩化第一銅との反応は、四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)の発生がなくなるまで行う。代表的には触体をアルキルハライドと接触させて、アルキルハロシランを生成する。これを「アルキルハロシラン反応」という。濃縮触体は、アルキルハロシラン反応中に銅触媒を用いる必要をなくす。つまり、反応には、触体とは別の追加の銅供給源は不要である。

## 【0010】

触体に用いるケイ素は、ケイ素全量に基づいて約0.1～1重量%の範囲の鉄(Fe)含量、ケイ素全量に基づいて約0.01～0.2重量%の範囲のカルシウム(Ca)含量、ケイ素全量に基づいて約0.02～0.5重量%の範囲のアルミニウム(Al)含量を有しうる。ケイ素は代表的には粒径が約700μm未満であり、平均粒径が約20μmより大きく、約300μmより小さい。ケイ素粒子の平均粒径が約100μm～約150μmの範囲にあるのが好ましい。ケイ素は通常ケイ素98重量%以上の純度で得られ、次にこれを粉碎して触体の製造に適当な上記範囲内のケイ素粒子とする。

## 【0011】

アルキルハロシラン反応中に、触媒、例えば亜鉛、錫及びアンチモンを使用してもよい。亜鉛金属、亜鉛のハロゲン化物、例えば塩化亜鉛及び酸化亜鉛が、媒体の触媒の成分として有効であることを確かめた。亜鉛(Zn)は触体に対して約0.01重量%～約1重量%の範囲で存在すればよい。錫金属ダスト(-325メッシュASTM)、ハロゲン化

40

50

錫、例えば四塩化錫、酸化錫、テトラメチル錫、アルキル錫ハライド及びこれらの組合せも、媒体の触媒成分を形成する錫源として使用できる。錫(Sn)は触体に対して約10 ppm～約100 ppmの範囲で存在すればよい。

#### 【0012】

アルキルハロシラン反応は代表的には追加の促進剤、例えばリンを用いて行う。リンが触体の1成分である場合、代表的にはリンが全触体に対して約100 ppm～約1000 ppmの範囲で存在する。

#### 【0013】

リンを反応器床に添加する場合、リンを種々の供給源から供給することができる。例えば、リン供給源は、リン化銅、リン化亜鉛、三塩化リン、アルキルホスフィン類、例えばトリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン又はこれらの組合せとすることができる。リンを添加してもしなくとも、熱処理触体の添加とともにT/D比が減少する。

#### 【0014】

本発明のアルキルハロシランには塩化メチルを用いるのが好ましいが、他のC<sub>1~4</sub>アルキルクロライド、例えば塩化工チル、塩化プロピルなども使用できる。したがって、用語「アルキルハロシラン」は、好ましいD又はDiで表示されるジメチルジクロロシラン、T又はTr iで表示されるメチルクロロシラン及び種々の他のシラン類、具体的にはテトラメチルシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン及びジメチルクロロシランを包含する。ジメチルジクロロシラン及びメチルクロロシランは、アルキルハロシラン反応の主生成物であり、アルキルハロシラン反応は代表的には約80%～約88%の範囲のジメチルジクロロシラン及び約5%～約10%の範囲のメチルトリクロロシランを生成する。ジメチルジクロロシランは工業的価値がもっとも高い。T/D比は、粗メチルクロロシラン反応生成物中のメチルトリクロロシラン/ジメチルジクロロシランの比である。T/D比の上昇は、好適なジメチルジクロロシランの生成量が減少することを意味する。したがって、T/D生成物比は直接反応の種々の改良案の目標となっている。

#### 【0015】

アルキルハロシラン反応において、濃縮触体中の銅がアルキルハロシラン反応の触媒となるために、添加する触体を未反応ケイ素と反応させなければならない。ここで「未反応ケイ素」とは、アルキルハロシラン反応のいずれの成分とも反応していないケイ素を意味する。新鮮なケイ素への銅移動(トランスファー)は以下のようにして調べる。塩化第一銅とケイ素との反応から得られる初期濃縮物中のケイ素から形成しうるアルキルハロシラン粗生成物の量を求める(Ci)。銅移動点(Cu<sub>Tp</sub>)は、Ciより多量のアルキルハロシラン粗生成物が形成される時間である。Cu<sub>Tp</sub>で、添加ケイ素はアルキルハロシランを形成中であるはずである。元の濃縮物中の銅がその時点で新鮮なケイ素に移動したと仮定する(初期濃縮物中のケイ素からのメチルクロロシランの説明が付くので)。したがって、有効な触媒はCu<sub>Tp</sub>が比較的短いものであり、無効な触媒はCu<sub>Tp</sub>が長い。予期せざることには、市販のMCS銅フレーク触媒の混合物と比較して、本発明のCu-Si組成物を用いるとより短いCu<sub>Tp</sub>値が得られることを見いだした。

#### 【0016】

本発明の触体は、攪拌容器、攪拌床反応器、流動床反応器又は固定床反応器いずれで生成してもよい。本発明の触体は、ケイ素及び塩化第一銅成分を反応器に別々に、又は元素形態の種々の成分の混合物、マスター・バッチ、アロイもしくはブレンドとして、又は化合物もしくは混合物として導入することにより形成でき、約250～約350の範囲、好ましくは約280～約320の範囲の温度に加熱する。形成したら、濃縮触媒触体をアルキルハロシラン反応器に移送し、この反応器用の銅ソースとして使用することができる。或いは、触体を製造した反応器内で引き続きアルキルハロシラン反応を行ってよい。

#### 【0017】

通例、アルキルハロシラン反応は固定床反応器で実施する。しかし、アルキルハロシラ

10

20

30

40

50

ン反応を他のタイプの反応器、例えば流動床や攪拌床反応器で行うこともできる。具体的には、固定床反応器はケイ素粒子を含むカラムであり、これにアルキルハライドガスを流す。攪拌床は固定床に似ているが、床を常に運動状態に保つためにある種の機械的攪拌が行われる。流動床反応器は代表的には、触体、ケイ素粒子、触媒粒子及び促進剤粒子の床を含み、この床を流動化する。即ち、ガス、代表的にはメチルクロライドが反応器を通過する際に、ケイ素粒子をガス中に浮遊させる。アルキルハロシラン反応は、代表的には、半連続条件でもしくはバッチモードで、約250～約350の範囲、好ましくは約280～約320の範囲の温度で生じる。流動床反応器を用いる場合には、反応を約1気圧～約10気圧の範囲の圧力下で行うのも推奨される。圧力が高いと、塩化メチルのメチルクロロシランへの転化速度が増加するからである。圧力を約1.1気圧～約3.5気圧の範囲とするのが望ましく、約1.3気圧～約2.5気圧の範囲とするのが好ましい。

10

## 【0018】

塩化メチルと触体の反応の記述に関する表現「半連続条件」は、ケイ素の約50%が利用されるまで、反応固体を添加し、反応器を運転することを意味する。利用率約50%を過ぎたら、ケイ素、触媒及び促進剤の追加材料を添加してもよい。バッチモード反応では、固体成分すべてを反応物質と一緒に合わせ、反応物質の大部分が消費されるまで反応させる。継続するためには、反応を停止し、追加の反応物質を添加しなければならない。固定床及び攪拌床はともにバッチ条件で運転する。

20

## 【実施例】

## 【0019】

当業者が本発明を適切に実施できるように、以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

## 【0020】

実施例1銅 - ケイ素濃縮物の製造

頂部攪拌機、熱電対及び凝縮器を取り付けた500mL樹脂反応釜中で170.11gのケイ素粉末を46.88gの塩化第一銅(CuCl)と混合した。アルゴンを流しながら、樹脂反応釜を300に1時間加熱し、この時点で固体サンプルを取った。次に反応釜を約310に3時間加熱し、固体サンプルを取った。最後に、反応釜を337に2時間加熱し、そして反応を停止した。300、315～325そして反応の終点で採取したサンプルのX線回折(XRD)分析から、これらの固体は組成が等価であり、CuClを含有しないが、上述したCu、Cu<sub>5</sub>Si及びCu<sub>3</sub>Siの混合物を含有することが分かった。結果は表1に見られる。

30

## 【0021】

実施例2

Hastelloy-C製の450mL高压Parr(登録商標)反応器に、攪拌機、水冷コイル、45°ピッチのブレードインペラ、サーモウェル、ガス入口、浸漬チューブ、反応器ベントライン、2000psig定格破壊ディスクアセンブリ及び電熱マントルを取り付けた。20%銅の濃縮銅 - ケイ素触体の収量約200gを目標として、反応器に217gの固体を仕込んだ。反応容器の底で浸漬チューブを通して反応容器に入り、反応器頂部でベント弁を通して反応容器から出ていく一定のアルゴン(Ar)噴射流の元で、反応を300で行った。アルゴン噴射を行ったのは、反応中に固体を適切に混合、攪拌するためである。実験中、出口弁を開けて反応器の下側から反応器を通るガス流を制御し、ついで1時間毎に10昇温した。温度毎に固体サンプルを採取した。XRD分析から、温度300でさえCuClが完全にCu、Cu<sub>5</sub>Si及びCu<sub>3</sub>Siの混合物に転換されたことが分かった。結果は表1に見られる。

40

## 【0022】

実施例3

機械駆動の攪拌機、アルゴンバージ、床温度を監視する熱電対、水冷凝縮器に連結した出口を取り付けた5ガロンのHastelloy-C製反応釜に、14.5kgのケイ素

50

及び 5 . 7 k g の塩化銅を仕込んだ。反応釜を 3 0 0 r p m で攪拌し、温度を 3 1 0 に上げた。温度が 2 8 5 ~ 3 1 5 に達したところで、熱電対温度が上昇し、四塩化ケイ素が形成され、凝縮器に捕集された。記録された最高温度は約 2 0 分後に 3 7 3 であった。四塩化ケイ素を捕集したが、定量しなかった。冷却後に 1 7 . 2 k g の固体を反応釜から回収した。理論値の 9 6 . 5 %。固体を X 線回折分析し、その結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 実施例 4

機械駆動の攪拌機、アルゴンバージ、床温度を監視する熱電対、水冷凝縮器に連結した出口を取り付けた 5 ガロンの H a s t e l l o y - C 製反応釜に、1 2 . 2 k g のケイ素及び 1 2 . 2 k g の塩化銅を仕込んだ。反応釜を 2 0 0 r p m で攪拌し、温度を 3 1 0 に上げた。温度が 2 8 5 ~ 3 1 5 に達したところで、熱電対温度が上昇し、四塩化ケイ素が形成され、凝縮器に捕集された。記録された最高温度は約 1 5 分後に 5 9 5 であった。合計 4 . 6 7 k g の四塩化ケイ素を捕集した。冷却後に 1 8 . 5 k g の固体を反応釜から回収した。理論値の 9 7 . 4 %。固体を X 線回折分析し、その結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 【表 1】

表 1  
Cu-Si 混合物の X 線回折データ

サンプル	CuCl (2Θ=33.026°)	Cu5Si (2Θ=43.692°)	Cu (2Θ=43.297°)	Cu3Si (2Θ=45.246°)
	強度	強度	強度	強度
実施例 1	-	506	530	624
実施例 2	-	63	75	141
実施例 3	-	125	*	449
実施例 4	-	48	117	200

\* 2Θ = 43.297 に通常観察されるピークの位置が Cu ピークではなくバックグラウンドノイズと考える方が妥当なので、Cu 相の存在は疑わしい。この相が存在したとしても、無視できる量である。

#### 【 0 0 2 5 】

##### 流動床反応器

反応器は、中央にケイ素床を支持するガラスフリットを有する内径 3 . 8 c m のガラス管であった。反応器を固定床反応器と同様に加熱した、即ち第 2 の同心の内径 5 . 1 c m のガラス管を酸化錫で被覆し、ここに 2 対の電極を取り付けて 2 つの加熱部分を形成するものによって加熱した。

#### 【 0 0 2 6 】

ケイ素を流動化するために、反応するケイ素をかきませることと、反応器を振動させること両方が必要であった。振動を与えるのに、クランプの一端を反応器に、他端を強度可変試験管振盪機の基部に取り付けた。振動の強度とクランプで反応器をグリップする度合を調節することにより、ケイ素床の必要な搅拌を実現した。代表的には試験中振動を間欠的に使用した。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 流動床反応器の運転

約 2 0 g の触体を用いる反応すべてを、触体中に挿入した熱電対で測定した温度 3 0 0 又は 3 1 0 で行った。反応器に M e C l を 9 3 ~ 9 7 S C C M で供給した。シラン生成物を - 2 0 に維持した凝縮器系に捕集した。

#### 【 0 0 2 8 】

代表的な運転手順は次の通り。反応器及び下流のガラス製加熱及び冷却システムをそれ

10

20

30

40

50

それの設定点に調整し、反応器をまず Ar で (95 SCCM で 30 分)、ついで MeC1 で (95 SCCM で 1 時間) パージした。パージ後、触体をロートから反応器に入れた。触体の添加後、反応器の攪拌と振動を開始した。

#### 【0029】

上記説明から生成したいくつかの銅 - ケイ素濃縮物を銅非含有ケイ素とブレンドして 4.5 重量 % ~ 5.0 重量 % の Cu の触体を生成した。追加量の、30 mg の亜鉛及び 1 mg の錫ダストも触体に添加した。

#### 【0030】

##### 実施例 5

実施例 1 で製造した 16.5 重量 % の Cu からなる銅 - ケイ素濃縮物を 3 部のケイ素並びに亜鉛及び錫ダストとブレンドして触体を形成した。触体を 350 で MeC1 に露呈し、シラン類を生成した。26 時間後に、銅 - ケイ素濃縮物からの銅が、銅を含まない添加ケイ素に移動していることが確認された。この実施例で生成したシラン類の累積値を表 2 に示す。

#### 【0031】

##### 実施例 6

実施例 2 からの 20.0 重量 % の Cu からなる銅 - ケイ素濃縮物を 3 部のケイ素並びに亜鉛及び錫ダストとブレンドして触体を形成した。触体を 330 で MeC1 に露呈し、シラン類を生成した。16 時間後に、銅 - ケイ素濃縮物からの銅が、銅を含まない添加ケイ素に移動していることが確認された。この実施例で生成したシラン類の累積値を表 2 に示す。

#### 【0032】

##### 実施例 7

実施例 3 からの 20.0 重量 % の Cu からなる銅 - ケイ素濃縮物を 3 部のケイ素並びに亜鉛及び錫ダストとブレンドして触体を形成した。触体を 330 で MeC1 に露呈し、シラン類を生成した。11 時間後に、銅 - ケイ素濃縮物からの銅が、銅を含まない添加ケイ素に移動していることが確認された。この実施例で生成したシラン類の累積値を表 2 に示す。

#### 【0033】

##### 実施例 8

実施例 4 からの 40.0 重量 % の Cu からなる銅 - ケイ素濃縮物を 7 部のケイ素並びに亜鉛及び錫ダストとブレンドして触体を形成した。触体を 330 で MeC1 に露呈し、シラン類を生成した。5.8 時間後に、銅 - ケイ素濃縮物からの銅が、銅を含まない添加ケイ素に移動していることが確認された。この実施例で生成したシラン類の累積値を表 2 に示す。

#### 【0034】

##### 例 9 (比較例)

市販の銅フレーク (GEシリコーン社 (太田) の EC-300) を用いた 40.0 重量 % の Cu からなる銅 - ケイ素濃縮物 50 g を、20 g の銅金属フレークと 30 g のケイ素をブレンドすることにより調製した。このブレンドを流動床反応器に添加し、93 ~ 97 SCCM のアルゴン流に 320 で 3.5 時間露呈した。合計 49.15 g の銅 - ケイ素濃縮物を回収した。理論値の 98.3 %。この銅 - ケイ素濃縮物 2.5 g を 17.5 g のケイ素並びに 30 mg の亜鉛及び 1 mg の錫ダストとブレンドして触体を形成した。触体を 330 で 93 ~ 97 SCCM の MeC1 に露呈し、シラン類を生成した。表 3 に示すように、銅移動点 (Cu<sub>Tp</sub>) が約 13.5 時間で起こったことが確認され、これは実施例 8 で確認された値より長かった。この実施例で生成したシラン類の累積値を表 2 に示す。

#### 【0035】

10

20

30

40

【表2】

表2

実施例	Si 利用率 (%)	Di	T/D 比	MH 及び M <sub>2</sub> H*	残余物
5	~37	71.0	0.211	6.66	5.7
6	~37	78.6	0.120	2.26	6.4
7	~37	79.9	0.111	2.07	5.8
8	~37	78.9	0.131	1.84	6.0
9	~37	79.6	0.136	2.15	4.8

\* MH は MeHSiCl<sub>2</sub> であり、M<sub>2</sub>H は Me<sub>2</sub>HsiCl である。

【0036】

【表3】

表3 Cu<sub>TP</sub>の一覧

10

20

実施例	CCM 種類 / Si とのブレンド	初期 MCS 反応温度	Cu <sub>TP</sub> での MCS 反応温度	Cu <sub>TP</sub> までの 近似時間 (hrs)
5	16.5% / 1:3	330°C	350°C	26
6	20.0% / 1:3	330°C	330°C	16
7	20.0% / 1:3	330°C	330°C	11
8	40.0% / 1:7	330°C	330°C	5.8
9	40.0% / 1:7	330°C	330°C	13.5

【0037】

以上、具体的な説明を目的として本発明の代表的な実施態様を示したが、以上の説明は本発明の範囲を限定するものと考えるべきではない。したがって、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で、種々の変更、改変、代替が可能である。

30

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/15032
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07F/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 81354 A (GEN ELECTRIC) 1 November 2001 (2001-11-01)  page 3, line 24 -page 8, paragraph 2; examples 1-3; tables 1-4 ---	1, 2, 4-8, 10, 11, 14-18, 20-27
X	US 2 903 473 A (TSUNAO ARAKI ET AL) 8 September 1959 (1959-09-08) example 4 ---	1-3
X	GB 782 333 A (WACKER CHEMIE GMBH) 4 September 1957 (1957-09-04) example 5 ---	1-3
X	US 2 904 574 A (SAMUEL KOHN ET AL) 15 September 1959 (1959-09-15) column 2, line 40 - line 72 ---	1-3, 5-9 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 August 2003	Date of mailing of the international search report  28/08/2003	
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Richter, H	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/15032

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 76 131 B (WACKER CHEMIE GMBH) 25 February 1960 (1960-02-25)  claims 1-3; example 1 -----	1-3, 6-13, 16-18, 20,22, 24,25,27
X	EP 1 184 387 A (GEN ELECTRIC) 6 March 2002 (2002-03-06)  paragraph '0026! - paragraph '0028!; examples 1-4 example 1 -----	1,2,5-7, 10-12, 15,16, 18, 20-22,25
A		19

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/15032

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0181354	A	01-11-2001	US AU EP WO	6528674 B1 4159501 A 1280733 A2 0181354 A2	04-03-2003 07-11-2001 05-02-2003 01-11-2001
US 2903473	A	08-09-1959	DE FR GB	1019306 B 1131887 A 777086 A	14-11-1957 28-02-1957 19-06-1957
GB 782333	A	04-09-1957	DE FR	1046619 B 1144231 A	18-12-1958 10-10-1957
US 2904574	A	15-09-1959	FR	1132611 A	13-03-1957
DE 1076131	B	25-02-1960	FR GB US	1143648 A 817098 A 2877254 A	03-10-1957 22-07-1959 10-03-1959
EP 1184387	A	06-03-2002	US EP JP	6423860 B1 1184387 A2 2002179685 A	23-07-2002 06-03-2002 26-06-2002

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルイス , ラリー・ネイル

アメリカ合衆国、12302、ニューヨーク州、スコシア、ハーベスト・ドライブ、7番

(72)発明者 バックリー , ポール・ウィリアム

アメリカ合衆国、12302、ニューヨーク州、スコシア、パラドウスキーア・ロード、60番

(72)発明者 パブリン , ジョン・マシュー

アメリカ合衆国、12010、ニューヨーク州、アムステルダム、エルスワース・ストリート、36番

(72)発明者 ウィルソン , ポール・ラッセル

アメリカ合衆国、12110、ニューヨーク州、ラザム、バンデンブルグ・レーン、35番

(72)発明者 スミス , デビッド・ジョン , シニア

アメリカ合衆国、12043、ニューヨーク州、コブルスキル、ノース・グランド・ストリート、39番

F ターム(参考) 4G069 AA02 BB02A BB02B BB08C BC31A BC31B BC31C BD05A BD05B BD12C

CC10 CC11 FB07 FB29 FB44 FC07

4H039 CA92 CD20

4H049 VN01 VP01 VQ02 VQ12 VR11 VR21 VR22 VR23 VR31 VR32

VS99 VT04