

(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
2018年9月27日(27.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/173993 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 7/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/010720

(22) 国際出願日: 2018年3月19日(19.03.2018)

(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 2017-058294 2017年3月23日(23.03.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐藤 章徳 (SATO Akinori); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 安田 誠 (YASUDA Makoto); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 西本 能弘 (NISHIMOTO Yoshihiro); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 新山 雄一 (NIYAMA Yuichi); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, 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, JP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR ALKOXYHYDROSILANE AND PRODUCTION METHOD FOR ALKOXYHALOSILANE

(54) 発明の名称: アルコキシヒドロシランの製造方法、及びアルコキシハロシランの製造方法

(57) Abstract: Provided are: a method for producing an alkoxyhydrosilane from which an objective substance can be produced in high yield; a method for producing an alkoxyhalosilane which is suitable for use as a starting material in the method for producing an alkoxyhydrosilane; and a novel alkoxyhalosilane having a specific structure. An alkoxyhalosilane having a given structure is halogenated with a halogenating agent under specific conditions to produce an alkoxyhalosilane having a given structure. The alkoxyhalosilane having a given structure is hydrogenated with a hydrogenating agent in a solvent comprising an aprotic organic solvent having an ether bond, thereby producing an alkoxyhydrosilane having a desired structure.

(57) 要約: 高収率で目的物を製造できるアルコキシヒドロシランの製造方法と、当該アルコキシヒドロシランの製造方法において原料として好適に使用されるアルコキシハロシランの製造方法と、特定の構造の新規なアルコキシハロシランとを提供すること。所定の構造のアルコキシシランを特定の条件下においてハロゲン化剤によりハロゲン化して所定の構造のアルコキシハロシランを製造することと、前述の所定の構造のアルコキシハロシランを、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤を含む溶剤中で、水素化剤を用いて水素化して所望する構造のアルコキシヒドロシランを製造する。



WO 2018/173993 A1

明 細 書

発明の名称：

アルコキシヒドロシランの製造方法、及びアルコキシハロシランの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルコキシヒドロシランの製造方法と、当該製造方法における原料化合物として好適に使用されるアルコキシハロシランの製造方法と、特定の構造のアルコキシハロシランに関する。

背景技術

[0002] シランカップリング剤のような種々の機能性シラン化合物の原料化合物や、ポリマー分子鎖に反応性の官能基を導入するための原料化合物として、例えば、メチル基のような有機基と、メトキシ基のようなアルコキシ基と、1つの水素原子とを組み合わせる有する、アルコキシヒドロシランが広く用いられている。

[0003] 一方、ケイ素原子に結合した炭素原子上に特定の置換基を有するアルコキシヒドロシランも知られており、これらから製造される重合体から高い硬化速度を有する硬化性組成物が得られることが知られている（特許文献1）。

[0004] 一般に、アルコキシヒドロシランの製造方法としては、対応するトリアルコキシシランの一部のアルコキシ基を複数工程にて選択的に水素化する方法が考えられる。例えば、メトキシメチルトリメトキシシランを触媒の存在下に塩化アセチルと反応させて、メトキシメチルトリクロロシランを得た後、メトキシメチルトリクロロシランとメチルジクロロシランとを反応させてメトキシメチルジクロロシランを得、さらに、メトキシメチルジクロロシランを、オルト酢酸トリメチル、あるいはメタノール及びオルト酢酸トリメチルと反応させてメトキシメチルジメトキシシラン（ $\text{H-Si}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ）を製造する方法が提案されている（特許文献2（合成例1）、特許文献3（実施例6）、及び特許文献4（実施例3）を参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2010/004948号
特許文献2：国際公開第2012/036109号
特許文献3：国際公開第2011/161915号
特許文献4：国際公開第2011/161916号

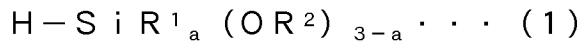
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、特許文献1に記載される方法は、工程数が多いことや、オルガノトリハロシランが有する3つのハロゲン原子のうちの1つ又は2つを選択的に水素化する際の収率が低いことに起因して、原料であるオルガノトリメトキシシランの量を基準とする、所望するアルコキシヒドロシランの収率には未だ改善の余地があった。
- [0007] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであり、高収率で目的物を製造できるアルコキシヒドロシランの製造方法と、当該アルコキシヒドロシランの製造方法において原料として好適に使用されるアルコキシハロシランの製造方法と、特定の構造の新規なアルコキシハロシランと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

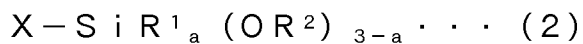
- [0008] 本発明者らは、所定の構造のアルコキシシランを特定の条件下においてハロゲン化剤によりハロゲン化して所定の構造のアルコキシハロシランを製造することと、前述の所定の構造のアルコキシハロシランを、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤を含む溶剤中で、水素化剤を用いて水素化して所望する構造のアルコキシヒドロシランを製造することにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち、本発明は、
(1) 下記式(1)：



(式(1)中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 a は1又は2である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシヒドロシラン(A)を製造するアルコキシヒドロシランの製造方法であって、

下記式(2)：



(式(2)中、 R^1 、 R^2 、及び a は、式(1)と同様であり、 X はハロゲン原子である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシハロシラン(B)を、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤を50質量%以上含む溶剤(S)中で、水素化剤(D)を用いて水素化することを含む、製造方法。

(2) 水素化剤(D)が、下記式(D1)：



(式(D1)中、 M は、リチウム、ナトリウム、又はカリウムである。)

で表される化合物である、(1)に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(3) M がナトリウムである、(2)に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(4) R^2 がメチル基、又はエチル基である、(1)～(3)のいずれか1つに記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(5) R^2 がメチル基である、(4)に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(6) 非プロトン性有機溶剤が、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びトリエチレングリ

コールジメチルエーテルからなる群より選択される 1 種以上を含む、(1) ~ (5) のいずれか 1 つに記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(7) 非プロトン性有機溶剤が、1, 2-ジメトキシエタンである、(6) に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

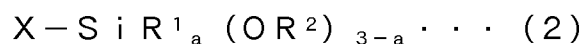
(8) R^1 が、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基である、(1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(9) R^1 が、塩素原子で置換されているか、エーテル結合を含む、(1) ~ (8) のいずれか 1 つに記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(10) R^1 が、メトキシメチル基である、(9) に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(11) a が 1 である、(1) ~ (10) のいずれか 1 つに記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

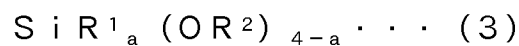
(12) 下記式 (2) :



(式 (2) 中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 a は 1 又は 2 である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシハロシラン (B) を製造するアルコキシハロシランの製造方法であって、

下記式 (3) :



(式 (3) 中、 R^1 、及び R^2 、及び a は式 (2) と同様である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシシラン (C) に、 -30°C 以上 100°C 以下の温度で、ハロゲン化剤 (E) を反応させてアルコキシハロシラン (B) を生成させ

ることを含み、

アルコキシシラン (C) 1 モルからアルコキシハロシラン (B) 1 モルを生成させる、化学量論的なハロゲン化剤 (E) の量を 1 モル当量とする場合に、ハロゲン化剤 (E) の使用量が 1.5 モル当量以下である、製造方法。

(13) ハロゲン化剤 (E) が、カルボン酸ハライドである、(12) に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

(14) X が塩素原子であり、ハロゲン化剤 (E) が、塩化アセチルである、(13) に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

(15) アルコキシシラン (C) に、 -10°C 以上 90°C 以下の温度で、ハロゲン化剤 (E) を反応させる、(12) ~ (14) のいずれか 1 つに記載のアルコキシハロシランの製造方法。

(16) アルコキシシラン (C) に、 0°C 以上 20°C 以下の温度で、ハロゲン化剤 (E) を反応させる、(15) に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

(17) アルコキシシラン (C) と、ハロゲン化剤 (E) との反応をルイス酸性を示す金属塩 (F) の存在下に行う、(12) ~ (16) のいずれか 1 つに記載のアルコキシハロシランの製造方法。

(18) 金属塩 (F) が塩化亜鉛を含む、(17) に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

(19) アルコキシハロシラン (B) が、(12) ~ (18) のいずれか 1 つに記載の方法により製造される、(1) ~ (11) のいずれか 1 つに記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

(20) 下記式 (4) :



(式 (4) 中、 R^3 は、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R^3 としてのアルキル基は、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよく、 R^4 は、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子である。2 つの OR^4 について、それらは同じでもよく、異なって

いてもよい。)

で表されるアルコキシハロシラン化合物。

(21) R^3 が炭素原子数1～3のアルコキシ基で置換された炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^4 が炭素原子数1～3のアルキル基である、(20)に記載のアルコキシハロシラン化合物。

(22) R^3 がメトキシメチル基であり、 R^4 がメチル基である、(21)に記載のアルコキシハロシラン化合物。

に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高収率で目的物を製造できるアルコキシヒドロシランの製造方法と、当該アルコキシヒドロシランの製造方法において原料として好適に使用されるアルコキシハロシランの製造方法と、特定の構造の新規なアルコキシハロシランとを提供することができる。

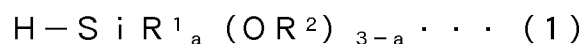
発明を実施するための形態

[0011] 《アルコキシヒドロシランの製造方法》

以下、アルコキシヒドロシランの製造方法について説明する。

[0012] <アルコキシヒドロシラン (A)>

本発明にかかる方法により製造されるアルコキシヒドロシラン (A) は、下記式 (1) :



(式 (1) 中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 a は1又は2である。)

で表される化合物である。

[0013] R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基である。

R^1 及び R^2 としての炭化水素基が有し得る置換基としては、アルコキシヒドロシランの良好な生成を阻害しない基であれば特に限定されない。具体的には、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリール

オキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、ハロゲン原子等が挙げられる。上記の置換基のなかでは、アルコキシ基、及びハロゲン原子が、得られるヒドロシランの有用性から好ましい。

アルコキシ基としては、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がさらにより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。炭素原子数が少なく、立体的に小さいアルコキシ基のほうが、水素化反応が良好に進行する傾向にある。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、水素化剤 (D) との副反応が生じにくいという点で、フッ素原子、及び塩素原子が好ましい。

[0014] R^1 及び R^2 としての置換基を有してもよい炭化水素基の炭素原子数の総数は、ポリマー分子鎖に導入した際に、炭素原子数の総数が少ないほうが、反応性官能基としての反応性が高くなる傾向にあることから、1 ～ 12 が好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 3 が特に好ましい。

[0015] 無置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基の好適な例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ドデシル基、及び *n*-イコシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、及びイソプロペニル基等のアルケニル基；フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、及びナフタレン-1-イル基等の芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、及びナフタレン-1-イルメチル基等のアラルキル基が挙げられる。炭素数が多くなりすぎると反応性が低下することから、これらの中では炭素原子数 6 以下の炭化水素基が好ましく、炭素原子数 3 以下の炭化水素基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0016] R^1 としては、アルコキシヒドロシラン (A) の原料の入手や製造が容易で

ある点等から、置換基を有してもよい炭素原子数 1 ～ 3 の炭化水素基が好ましい。

また、 R^1 は、塩素原子で置換されているか、エーテル結合を含むのが反応性の観点で好ましい。

R^1 としての好適な基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、1-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、3-クロロプロピル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、が挙げられる。

これらの中では、水素化反応が良好に進行することから、メトキシメチル基が好ましい。

[0017] また、得られたアルコキシヒドロシラン (A) を用いて種々の化学製品を製造する際に、アルコキシヒドロシラン (A) に由来するアルコキシシリル基の反応性が良好であることから、式 (1) 中の R^2 としては、メチル基、又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

つまり、アルコキシヒドロシラン (A) は、メトキシヒドロシラン、又はエトキシヒドロシランであるのが好ましく、メトキシヒドロシランであるのがより好ましい。

[0018] 式 (1) において、 R^1 又は (OR^2) が複数である場合に、複数の基は、互いに同一であっても異なってもよく、原料製造の容易さから、同一であるのが好ましい。

[0019] 式 (1) において、 a は 1 又は 2 である。原料の入手性の観点では、 a は 1 であるのが好ましい。一方で、ケイ素基上の有機基の置換基によってアルコキシヒドロシラン (A) のアルコキシシリル基の反応性の調整や更なる化学修飾が可能である。この理由では、 a は 2 であるのが好ましい。得られたアルコキシヒドロシラン (A) を用いて種々の化学製品を製造する際に、アルコキシヒドロシラン (A) に由来するアルコキシシリル基の反応性の点か

らは、アルコキシシリル基に含まれるアルコキシ基の数は多いほうが好ましい。このため、 a は1であるのがより好ましい。

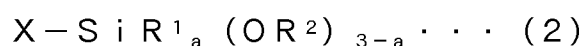
[0020] 本発明にかかるアルコキシヒドロシランの製造方法によって得られる式(1)で表されるアルコキシヒドロシラン(A)の好適な具体例としては、メチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、メチルジエトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、エチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$)、エチルジエトキシシラン($\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、 n -プロピルジメトキシシラン($\text{HSi}(n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$)、 n -プロピルジエトキシシラン($\text{HSi}(n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、 n -ヘキシルジメトキシシラン($\text{HSi}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$)、 n -ヘキシルジエトキシシラン($\text{HSi}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、フェニルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{Ph})(\text{OCH}_3)_2$)、フェニルジエトキシシラン($\text{HSi}(\text{Ph})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、クロロメチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)_2$)、クロロメチルジエトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、クロロメチルジイソプロペニルオキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$)、クロロメチルメトキシメチルシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$)、クロロメチルエトキシメチルシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$)、ビス(クロロメチル)メトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{OCH}_3)$)、ビス(クロロメチル)エトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$)、1-クロロエチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CHClCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、2-クロロエチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)_2$)、1-クロロプロピルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CHClCH}_2\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、2-クロロプロピルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CHClCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、3-クロロプロピルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)_2$)、フルオロメチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{F})(\text{OCH}_3)_2$)、ブロモメチルジメトキシシラン($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{Br})(\text{OCH}_3)_2$)、ヨ-

ドメチルジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{I})(\text{OCH}_3)_2$)、メトキシメチルジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、メトキシメチルジエトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、メトキシメチルジイソプロペニルオキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$)、(ジメトキシメチル)ジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}(\text{OCH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$)、エトキシメチルジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$)、エトキシメチルジエトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、1-メトキシエチルジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、トリメトキシメチルジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{C}(\text{OCH}_3)_3)(\text{OCH}_3)_2$)、(メトキシメチル)メチルメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$)、ビス(メトキシメチル)メトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3)$)、及びメチルチオメチルジメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)等が挙げられる。ただし、アルコキシヒドロシラン (A) は、これらに限定されない。

[0021] 得られるシランの有用性から、上記の中では、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、*n*-プロピルジメトキシシラン、*n*-ヘキシルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、クロロメチルジメトキシシラン、クロロメチルジエトキシシラン、クロロメチルメトキシメチルシラン、ビス(クロロメチル)メトキシシラン、メトキシメチルジメトキシシラン、メトキシメチルジエトキシシラン、(メトキシメチル)メチルメトキシシラン、ビス(メトキシメチル)メトキシシラン、が好ましく、メトキシメチルジメトキシシランがより好ましい。

[0022] <アルコキシハロシラン (B)>

上記のアルコキシヒドロシラン (A) は、下記式 (2) :



(式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、及び a は、式 (1) と同様であり、 X はハロゲン原子である。)

で表されるアルコキシハロシラン（B）を用いて製造される。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、原料の入手性の観点で塩素原子、臭素原子が好ましく、取り扱いの容易さの面で塩素原子がより好ましい。

アルコキシハロシラン（B）の好ましい製造方法については後述する。

[0023] アルコキシハロシラン（B）の好適な具体例としては、前述の式（1）で表されるアルコキシヒドロシラン（A）の好適な具体例として挙げた化合物における、ケイ素原子に結合する水素原子を塩素原子に置換した化合物が挙げられる。

[0024] <水素化剤（D）>

アルコキシヒドロシラン（A）は、アルコキシハロシラン（B）に含まれるハロゲン原子（X）を水素化剤（D）により水素化して製造される。

水素化剤（D）の種類は、アルコキシハロシラン（B）中のハロゲン原子（X）を良好に水素化できれば特に限定されず、周知の水素化剤（D）から適宜選択される。水素化剤（D）は2種以上を組合わせて用いてよい。

[0025] 好適な水素化剤としては、下記式（D1）：



（式（D1）中、Mは、リチウム、ナトリウム、又はカリウムである。）

で表される化合物が挙げられる。式（D1）で表される化合物の中では、アルコキシハロシラン（B）から収率良くアルコキシヒドロシラン（A）を生成させやすいことから、Mがナトリウムである水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。

[0026] 水素化剤（D）の使用量は、所望する収率でアルコキシヒドロシラン（A）を製造できれば特に限定されない。水素化剤（D）の使用量は、アルコキシハロシラン（B）に含まれるハロゲン原子（X）1モルを水素化し得る化学量論的な量の、0.5～10倍量が好ましく、1.0～5.0倍量がより好ましく、1.2～3.0倍量が特に好ましい。

[0027] <溶剤（S）>

アルコキシハロシラン（B）と、前述の水素化剤（D）とを反応させる際には、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤を50質量%以上含む溶剤（S）を用いる。

これにより、アルコキシハロシラン（B）に含まれるハロゲン原子（X）の水素化剤（D）による水素化が良好に進行する。

[0028] エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤の好適な具体例としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル類；ジエチルエーテル、ジn-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のジアルキルエーテル類；アニソール等のアルコキシベンゼン類；メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル等のアルコキシアルカン酸エステル類；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグリム）、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールアルキルエーテルアセテートが挙げられる。これらのエーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤は2種以上を組み合わせてもよい。

[0029] これらの中では、アルコキシヒドロシラン（A）を良好な収率で製造しやすいことから、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びトリエチレングリコールジメチルエーテルが好ましく、取扱いや反応後の回収、精製が容易であることから1,2-ジメトキシエタンがより好ましい。

[0030] 溶剤（S）におけるエーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤の含有量

は50質量%以上であれば特に限定されないが、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。溶剤（S）におけるエーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤の含有量が多いほど、水素化の反応性が向上する傾向にある。

[0031] 溶剤（S）において、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤とともに他の溶剤を用いる場合、他の溶剤の種類は、アルコキシハロシラン（B）に含まれるハロゲン原子（X）の水素化剤（D）による水素化を阻害しない限り特に限定されない。

他の溶剤としては、典型的には、炭化水素系有機溶剤が、水素化剤（D）と反応しにくい点で好ましい。その中でも、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤と混和する溶剤がより好ましい。

[0032] 他の溶剤として使用できる炭化水素系有機溶剤の好適な具体例としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等のアルカン；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン等の芳香族溶剤等が挙げられる。

[0033] 溶剤（S）の使用量は、所望する収率でアルコキシヒドロシラン（A）を生成させることができる限り特に限定されない。溶剤（S）の使用量は、典型的には、アルコキシハロシラン（B）100質量部に対して、50～1000質量部が好ましく、70～800質量部がより好ましく、100～500質量部が特に好ましい。溶剤（S）が少なすぎる場合は、水素化の進行が遅くなる傾向にあり、溶剤（S）が多すぎる場合は、反応後の除去が煩雑になる。

[0034] <反応条件>

アルコキシハロシラン（B）と、前述の水素化剤（D）とを反応させる条件は、反応が良好に進行する限り特に限定されない。アルコキシハロシラン（B）に対して水素化剤（D）を添加してもよく、逆に水素化剤（D）に対してアルコキシハロシラン（B）を添加してもよい。アルコキシハロシラン（B）及び水素化剤（D）の混合前に、反応系に溶剤（S）が存在している

のが好ましい。

アルコキシハロシラン (B) 又は水素化剤 (D) の添加方法は特に限定されず、アルコキシハロシラン (B) 又は水素化剤 (D) を単独で反応系に加えてもよく、アルコキシハロシラン (B) 又は水素化剤 (D) の溶液又は懸濁液を反応系に加えてもよい。

アルコキシハロシラン (B) 又は水素化剤 (D) は、1 度又は数度に分割して反応系に加えられてもよく、滴下等の方法により連続的に反応系に加えられてもよい。アルコキシハロシラン (B) 又は水素化剤 (D) を反応系内に加える時間は特に限定されず、反応の進行状況に応じて適宜選択される。

[0035] アルコキシハロシラン (B) と、水素化剤 (D) とを反応させる温度は、反応が良好に進行する限り特に限定されない。典型的には 0 ~ 40 °C である。

[0036] アルコキシハロシラン (B) と、水素化剤 (D) とを反応させる雰囲気は特に限定されないが、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下に反応が行われるのが好ましい。

アルコキシハロシラン (B) と、水素化剤 (D) との反応は、大気圧下で行われても、減圧下で行われても、加圧下で行われてもよい。

アルコキシハロシラン (B) と、水素化剤 (D) との反応は、バッチ式及び連続式のいずれの方法で行うこともできる。

[0037] アルコキシハロシラン (B) と、水素化剤 (D) とを反応させる時間は、反応が良好に進行する限り特に限定されない。アルコキシハロシラン (B) 又は水素化剤 (D) の添加時間も含め、典型的には、1 時間 ~ 24 時間であり、1 時間 30 分 ~ 10 時間が好ましく、2 時間 ~ 5 時間がより好ましい。反応時間が短いと、反応による発熱で反応系の温度が急上昇する懸念がある。反応時間が長いと、生成物が分解する懸念がある。

ただし、式 (2) で表されるアルコキシハロシラン (B) における R¹ の炭素原子数が大きい場合、水素化反応に長時間を要する場合がある。反応時間は、この点を考慮のうえ、必要に応じて反応の進行状況を分析しながら、適

宜決定されるのが好ましい。

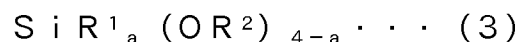
[0038] 以上説明した方法により製造されるアルコキシヒドロシラン（A）は、例えばろ過や減圧捕集等、周知の方法で反応系内から回収された後、必要に応じて、蒸留等の方法により精製される。

かかる方法により製造されるアルコキシヒドロシラン（A）は、例えば、WO 2011/161915号公報で提案されているように、Si-Hを利用したヒドロシリル化反応、Si-OR²を利用した加水分解、縮合反応等を使用することができ、種々の化合物の製造原料として好適に使用される。

[0039] ≪アルコキシハロシラン（B）の製造方法≫

アルコキシヒドロシランの製造に用いられる、前述の式（2）で表されるアルコキシハロシラン（B）の製造方法は特に限定されない。

収率が良好であることから、アルコキシハロシラン（B）の製造方法は、下記式（3）：

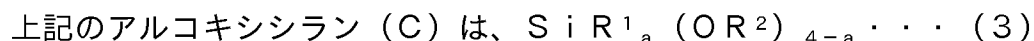


（式（3）中、R¹、及びR²、及びaは式（2）と同様である。）

で表されるアルコキシシラン（C）に、−30℃以上80℃以下の温度で、ハロゲン化剤（E）を反応させてアルコキシハロシラン（B）を生成させることを含む方法が好ましい。

この方法では、アルコキシシラン（C）1モルからアルコキシハロシラン（B）1モルを生成させる、化学量論的なハロゲン化剤（E）の量を1モル当量とする場合に、1.5モル当量以下である量のハロゲン化剤（E）が使用される。

[0040] <アルコキシシラン（C）>



（式（3）中、R¹、及びR²、及びaは式（2）と同様である。）

で表される化合物である。

[0041] アルコキシシラン（C）の好適な具体例としては、前述の式（1）で表されるアルコキシヒドロシラン（A）の好適な具体例として挙げた化合物にお

ける、ケイ素原子に結合する水素原子を、 OR^2 基 (R^2 は式(2)と同様である。)に置換した化合物が挙げられる。

[0042] <ハロゲン化剤(E)>

ハロゲン化剤としては、アルコキシシラン(C)に含まれる $4-a$ 個の OR^2 で表されるアルコキシ基のうちの1つを所望する程度に高い選択率でハロゲン化できる化合物であれば特に限定されない。

[0043] このようなハロゲン化剤の好適な例としては、反応後の後処理の容易であることから、カルボン酸ハライドが好ましい。前述の通りアルコキシハロシラン(B)に関する式(2)において、ハロゲン原子(X)としては塩素原子又は臭素原子が反応性の面で好ましく、塩素原子が原料入手性や価格の面でより好ましい。このため、カルボン酸ハライドとしても、カルボン酸クロリド又はカルボン酸ブロミドが好ましく、カルボン酸クロリドがより好ましい。

[0044] カルボン酸ハライドの好ましい具体例としては、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブタノイル、塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、塩化ベンゾイル等の一塩化物、塩化オキサリル、塩化アジポイル、コハク酸塩化物、セバシン酸塩化物等の二塩化物、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸三塩化物等の三塩化物、及び臭化アセチル等の臭化物等が挙げられる。これらの中では、塩化アセチル、塩化ベンゾイル、臭化アセチルが反応の収率面でより好ましく、塩化アセチルが価格の面で特に好ましい。

[0045] ハロゲン化剤(E)の使用量は、アルコキシシラン(C)1モルからアルコキシハロシラン(B)1モルを生成させる、化学量論的なハロゲン化剤(E)の量を1モル当量とする場合に、1.5モル当量以下である量であり、0.5~1.2モル当量が好ましく、0.7~1.1モル当量がより好ましい。

ハロゲン化剤(E)の使用量は、少なくなるとハロゲン化率が下がることから最終的に所望のヒドロシランの収率低下に繋がり、多くなるとジハロゲン化体やトリハロゲン化の体の副生量が増加してしまう。

[0046] <ルイス酸性を示す金属塩 (F)>

アルコキシシラン (C) とハロゲン化剤 (E) との反応は、ルイス酸性を示す金属塩 (F) の存在下に行われるのが好ましい。

[0047] 金属塩 (F) は、金属カチオンとアニオンとからなる塩であることが好ましい。金属塩 (F) における金属としては、アルカリ土類金属、遷移金属、亜鉛、アルミニウム、及び、ホウ素が好ましく挙げられる。金属塩 (F) を構成するアニオンとしては、ハロゲン化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3CO_2^- 、及び、 CF_3SO_3^- が好ましく挙げられ、ハロシラン以外の副生を抑制できる点で、ハロゲン化物イオンがより好ましい。

[0048] ルイス酸性を示す金属塩 (F) の好ましい例としては、塩化マグネシウム (MgCl_2)、臭化マグネシウム (MgBr_2)、三フッ化ホウ素エーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、三塩化ホウ素 (BCl_3)、塩化アルミニウム (AlCl_3)、臭化アルミニウム (AlBr_3)、塩化亜鉛 (ZnCl_2)、臭化亜鉛 (ZnBr_2)、四塩化スズ (SnCl_4)、四臭化スズ (SnBr_4)、三塩化鉄 (FeCl_3)、三臭化鉄 (FeBr_3)、四塩化チタン (TiCl_4)、四臭化チタン (TiBr_4)、等が挙げられる。

これらの中では塩化亜鉛が反応性や取り扱いの容易さの面で好ましい。このため、アルコキシシラン (C) とハロゲン化剤 (E) との反応には、塩化亜鉛を含む金属塩 (F) を用いるのが好ましい。

[0049] 金属塩 (F) の使用量は、アルコキシシラン (C) とハロゲン化剤 (E) との反応が良好に進行する限り特に限定されない。

金属塩 (F) の使用量は、典型的には、アルコキシシラン (C) の物質質量に対して、0.01～20モル%が好ましく、0.05～10モル%がより好ましく、0.1～2.0モル%が特に好ましい。金属塩 (F) の使用量が少ないと反応速度が遅くなり、多すぎると経済的に不利である。

[0050] <溶剤>

上記の方法によりアルコキシハロシラン (B) を製造する場合、必要に応じて、溶剤を用いることができる。溶剤としては、ハロゲン化剤 (E) との

反応等により、アルコキシシラン（C）のハロゲン化を阻害しなければ特に限定されない。

好適に使用される溶剤としては、例えば、1，2－ジメトキシエタン等の非プロトン性エーテル系溶剤、ヘキサン等の炭化水素系溶剤、及び酢酸メチル等の非プロトン性エステル系溶剤等が挙げられる。溶剤は単独で用いても、複数を混合して用いてもよい。

アルコキシハロシラン（B）の製造に引き続き、アルコキシヒドロシラン（A）を前述の方法に従って製造する場合、アルコキシハロシラン（B）の製造に用いる溶剤として前述した、溶剤（S）を用いることもできる。

[0051] 溶剤を用いる場合、溶剤の使用量は、所望する収率でアルコキシハロシラン（B）を生成させることができる限り特に限定されない。溶剤の使用量は、典型的には、アルコキシシラン（C）100質量部に対して、1000質量部以下が好ましく、800質量部以下がより好ましく、500質量部以下が特に好ましい。溶剤が多すぎる場合は、反応後の除去が煩雑になり、また経済的にも不利である。

[0052] <反応条件>

アルコキシシラン（C）と、ハロゲン化剤（E）との反応は、 -30°C 以上 100°C 以下の温度で行われる。反応温度は、反応中一定であっても、変化していてもよい。

アルコキシシラン（C）と、ハロゲン化剤（E）との反応を行う温度は、その少なくとも一部が -30°C 以上 100°C 以下であればよく、反応中の平均温度が -30°C 以上 100°C 以下であるのが好ましく、反応中の温度が、全て -30°C 以上 100°C 以下の範囲内であるのがより好ましい。反応中の温度が全て -30°C 未満であると、反応がほとんど進行しなくなる。反応温度が 100°C を超える時間が長くなると、ジハロゲン化体やトリハロゲン化体の副生量が増加してしまう。

[0053] また、アルコキシシラン（C）と、ハロゲン化剤（E）との反応を行う温度は、その少なくとも一部が -10°C 以上 90°C 以下であるのが好ましく、

反応中の平均温度が -10°C 以上 90°C 以下であるのがより好ましく、反応中の温度が、全て -10°C 以上 90°C 以下の範囲内であるのが特に好ましい。反応温度がかかる範囲内であれば、温水、冷水、ブライン等の、汎用される熱媒や冷媒を用いて反応温度の調製が可能であり、経済的に有利である。

[0054] さらに、アルコキシシラン (C) と、ハロゲン化剤 (E) との反応は、その少なくとも一部が 0°C 以上 20°C 以下であるのが好ましく、反応中の平均温度が 0°C 以上 20°C 以下であるのがより好ましく、反応中の温度が、全て 0°C 以上 20°C 以下の範囲内であるのが特に好ましい。反応中の温度を 0°C 以上とすることで十分な反応性を確保できる。また反応温度が 20°C 以下とすることで、ジハロゲン化体やトリハロゲン化の体の副生量を十分に抑制できる。

[0055] ハロゲン化剤 (E) 及び金属塩 (F) の添加方法は特に限定されず、ハロゲン化剤 (E) 又は金属塩 (F) を単独で反応系に加えてもよく、ハロゲン化剤 (E) 又は金属塩 (F) の溶液又は懸濁液を反応系に加えてもよい。

ハロゲン化剤 (E) 及び金属塩 (F) は、1度又は数度に分割して反応系に加えられてもよく、滴下等の方法により連続的に反応系に加えられてもよい。ハロゲン化剤 (E) 及び金属塩 (F) を反応系内に加える時間は特に限定されず、反応の進行状況に応じて適宜選択される。

ハロゲン化剤 (E) 及び金属塩 (F) の添加順序も特に限定されないが、反応時の昇温を抑制するため、金属塩 (F) を先に添加し、その後ハロゲン化剤 (E) を滴下等の方法により連続的に反応系に添加されることが好ましい。

[0056] アルコキシシラン (C) と、ハロゲン化剤 (E) とを反応させる雰囲気は特に限定されないが、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下に反応が行われるのが好ましい。

アルコキシシラン (C) と、ハロゲン化剤 (E) との反応は、大気圧下で行われても、減圧下で行われても、加圧下で行われてもよい。

アルコキシシラン (C) と、ハロゲン化剤 (E) との反応は、バッチ式及

び連続式のいずれの方法で行うこともできる。

[0057] アルコキシシラン (C) とハロゲン化剤 (E) とを反応させる時間は特に限定されない。ハロゲン化剤 (E) を滴下する時間、及びその後の反応時間を含め、典型的には、10分～24時間であり、30分～10時間が好ましく、1時間～5時間がより好ましい。反応時間が短いと、反応による発熱で反応系の温度が急上昇する懸念がある。反応時間が長いことによる反応系への影響は特にないが、経済的に不利である。

[0058] このようにして生成するアルコキシハロシラン (B) は、そのまま又は精製され、好ましくは精製され、前述の方法による、アルコキシヒドロシラン (E) の製造方法における製造原料として供される。その他、 $\text{Si}-\text{X}$ や $\text{Si}-\text{OR}^2$ を利用した加水分解、縮合反応等に使用することができ、種々の化合物の製造原料として好適に使用される。

[0059] ≪アルコキシハロシラン化合物≫

以上説明した方法により、アルコキシヒドロシラン (A) の製造原料である上記式 (2) で表されるアルコキシハロシラン化合物 (B) が製造される。

アルコキシハロシラン化合物 (B) の中では、アルコキシヒドロシラン (A) を製造する際に副反応が生じにくい点等から、下記式 (4) :



(式 (4) 中、 R^3 は、炭素原子数 1～20 のアルキル基であり、 R^3 としてのアルキル基はハロゲン原子又は炭素原子数 1～6 のアルコキシ基で置換されていてもよく、 R^4 は、炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子である。2つの OR^4 について、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシハロシラン化合物が好ましい。

X としてのハロゲン原子と、アルキル基上の置換基としてのハロゲン原子としては、それぞれフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、製造の容易さから塩素原子又は臭素原子が好ましく、原料の入手性

から塩素原子が好ましい。

R^3 についての炭素原子 1～20 のアルキル基の具体例や、 R^4 についての炭素原子 1～20 の炭化水素基の具体例は、 R^1 及び R^2 について説明した、炭素原子 1～20 のアルキル基の具体例や、炭素原子 1～20 の炭化水素基の具体例と同様である。

[0060] 式 (4) について、いずれも種々の化合物の製造原料として使用する際の反応性の観点から、 R^3 がハロゲン原子（好ましくは塩素原子）で置換された炭素原子数 1～3 のアルキル基であるか、炭素原子数 1～3 のアルコキシ基で置換された炭素原子数 1～3 のアルキル基であるのが好ましく、且つ R^4 が炭素原子数 1～3 のアルキル基であるのが好ましい。

[0061] また、式 (4) について、該当する反応性ケイ素基を有機重合体に導入することにより、例えば WO 2012/036109 号公報に記載のような優れた伸び物性と速硬化性とを有する硬化性組成物を提供できることから、 R^3 がメトキシメチル基であるのが好ましく、且つ R^4 がメチル基であるのが好ましい。

[0062] 式 (4) で表されるアルコキシハロシラン (A) の好適な具体例としては、メチルジメトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$)、メチルジエトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、エチルジメトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$)、エチルジエトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、*n*-プロピルジメトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$)、*n*-プロピルジエトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、*n*-ヘキシルジメトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$)、*n*-ヘキシルジエトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、フェニルジメトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{Ph})(\text{OCH}_3)_2$)、フェニルジエトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{Ph})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、クロロメチルジメトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)_2$)、クロロメチルジエトキシクロロシラン ($\text{C}|\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{O}$

$C_2H_5)_2$)、クロロメチルメトキシメチルクロロシラン ($ClSi(CH_2Cl)(OCH_3)(CH_3)$)、クロロメチルエトキシメチルクロロシラン ($ClSi(CH_2Cl)(OC_2H_5)(CH_3)$)、ビス(クロロメチル)メトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2Cl)_2(OCH_3)$)、ビス(クロロメチル)エトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2Cl)_2(OC_2H_5)$)、1-クロロエチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CHClCH_3)(OCH_3)_2$)、2-クロロエチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2CH_2Cl)(OCH_3)_2$)、1-クロロプロピルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CHClCH_2CH_3)(OCH_3)_2$)、2-クロロプロピルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2CHClCH_3)(OCH_3)_2$)、3-クロロプロピルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2CH_2CH_2Cl)(OCH_3)_2$)、フルオロメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2F)(OCH_3)_2$)、ブロモメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2Br)(OCH_3)_2$)、ヨードメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2I)(OCH_3)_2$)、メトキシメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2OCH_3)(OCH_3)_2$)、(ジメトキシメチル)ジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH(OCH_3)_2)(OCH_3)_2$)、エトキシメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2OC_2H_5)(OCH_3)_2$)、エトキシメチルジエトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2OC_2H_5)(OC_2H_5)_2$)、1-メトキシエチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH(OCH_3)CH_3)(OCH_3)_2$)、トリメトキシメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(C(OCH_3)_3)(OCH_3)_2$)、(メトキシメチル)メチルメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2OCH_3)(CH_3)(OCH_3)$)、ビス(メトキシメチル)メトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2OCH_3)_2(OCH_3)$)、及びメチルチオメチルジメトキシクロロシラン ($ClSi(CH_2SCH_3)(OCH_3)_2$)等が挙げられる。

実施例

[0063] 以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明

は、下記実施例に限定されるものではない。

[0064] [実施例 1 ～ 5、及び比較例 1]

前述のアルコキシシラン (C) (シラン (C)) として、メトキシメチルトリメトキシシランを用いた。シラン (C) の量は、表 1 に記載される通りである。

シラン (C) に対して、表 1 に記載の割合 (モル%、対シラン (C) のモル数) で、金属塩 (F) として塩化亜鉛 ($ZnCl_2$) を加えた。シラン (C) と金属塩 (F) との混合物中にハロゲン化剤 (E) としての塩化アセチルを表 1 に記載の量、滴下した。

滴下開始時の初期温度と、滴下開始から反応終了までの間の最高温度とを表 1 に記す。

滴下終了後、滴下終了後の温度を保持して 30 分間反応を行った。

反応終了後の反応液の組成を分析し、ハロゲン化剤の消費率、並びにモノクロロ体 (Cl_1)、ジクロロ体 (Cl_2)、トリクロロ体 (Cl_3)、及び原料シラン (C) の生成比を求めた。これらの結果を表 1 に記す。

[0065] [表1]

	シラン (C) (mmol)	金属塩 (F) (モル%)	ハロゲン化剤 (E) 当量	温度 (°C)		ハロゲン化剤 (E) 消費率 (%)	生成比 (モル%)			
				初期	最高		Cl_1	Cl_2	Cl_3	シラン (C)
実施例 1	1200	0.2	0.9	5	10	100	80	3	0.2	16
実施例 2	18	1.0	0.9	45	60	100	77	3	1.0	19
実施例 3	10	7.7	0.9	6	18	100	76	2	0.3	22
実施例 4	2.5	10.0	0.9	24	35	100	73	4	1.0	22
実施例 5	200	—	1.0	80	80	87	74	2	1.5	23
比較例 1	22	1.0	0.9	-78	<-50	0	—	—	—	—

[0066] 表 1 から、所定の構造のシラン (C) を、 $-30^{\circ}C$ 以上 $80^{\circ}C$ 以下の温度で反応させることにより、モノハロゲン置換体である、所望する構造のアルコキシハロシランを高い選択性で製造できることが分かる。

他方、比較例 1 からは、反応温度が $-30^{\circ}C$ 未満であると、シラン (C) のハロゲン化反応がほとんど進行しないことが分かる。

また、実施例 1～4 と、実施例 5 との比較により、ルイス酸性を示す金属塩 (F) の使用により、ハロゲン化剤 (E) の利用効率を高められることが分かる。

さらに、実施例 1 及び 3 と、実施例 2、4、及び 5 との比較により、反応温度を 20℃以下に保つことで、ジクロロ体 (C_1I_2)、トリクロロ体 (C_1I_3)、の副生量が抑えられることが分かる。

[0067] [実施例 6～実施例 13]

前述のアルコキシシラン (C) (シラン (C)) として、表 2 に記載の種類のシラン化合物を用いた。シラン (C) の量は、表 2 に記載される通りである。

シラン (C) に対して、表 2 に記載の割合 (モル%、対シラン (C) のモル数) で、金属塩 (F) として塩化亜鉛 (ZnCl_2) を加えた。ただし、実施例 13 では、金属塩 (F) を用いなかった。

シラン (C) と金属塩 (F) との混合物中に表 2 に記載の種類及び量のハロゲン化剤 (E) を、滴下した。

滴下開始時の初期温度は 5℃であり、滴下開始から反応終了までの間の最高温度は 20℃未満であった。

滴下終了後、滴下終了後の温度を保持して 30 分間反応を行った。

反応終了後の反応液の組成を分析し、ハロゲン化剤の消費率、並びにモノハロ体 (X_1)、ジハロ体 (X_2) の生成比を求めた。これらの結果を表 2 に記す。

また、生成物についての $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の測定結果を表 3 に記す。

なお、 $^1\text{H-NMR}$ の測定は、日本電子 (株) 製、JNM-AL400 を用いて行った。

[0068]

[表2]

	アルコキシシラン (C) (mmol)		金属塩 (F) (mol%)	ハロゲン化剤 (E)		ハロゲン化剤 (E) 消費率 (%)	生成比 (モル%)	
	種類	量 (mmol)		種類	量 (当量)		X ₁	X ₂
実施例 6	MMTMS	60.2	1.1	AcCl	0.92	100	81.2	2.6
実施例 7	MTES	59.0	1.1	AcCl	0.91	100	74.5	4.3
実施例 8	nPrTMS	61.8	1.0	AcCl	0.91	100	84.7	1.3
実施例 9	nHexTMS	71.7	0.9	AcCl	0.91	100	86.2	2.0
実施例 10	PhTMS	67.2	1.0	AcCl	0.89	100	81.3	4.0
実施例 11	3-ClC3TMS	58.8	0.9	AcCl	0.91	100	85.1	3.1
実施例 12	MMTMS	86	1.0	BzCl	0.92	100	59.3	14.9
実施例 13	MMTMS	86	—	AcBr	0.92	88	65.0	3.0

[0069] 表2中の原料シラン(C)についての略称は以下の通りである。

MMTMS : メトキシメチルトリメトキシシラン

MTES : メチルトリエトキシシラン

nPrTMS : n-プロピルトリメトキシシラン

nHexTMS : n-ヘキシルトリメトキシシラン

PhTMS : フェニルトリメトキシシラン

3-ClC3TMS : 3-クロロプロピルトリメトキシシラン

また、ハロゲン化剤(E)についての略称は以下の通りである。

AcCl : 塩化アセチル

BzCl : 塩化ベンゾイル

AcBr : 臭化アセチル

[0070]

[表3]

実施例 6	生成物	メトキシメチルジメトキシクロロシラン
	NMR	3. 6 6 (s, 6H); 3. 4 0 (s, 3H); 3. 3 1 (s, 2H)
実施例 7	生成物	メチルジエトキシクロロシラン
	NMR	3. 8 9 (q t, J 1 = 7. 0 Hz, J 2 = 1. 4 Hz, 4H); 1. 2 6 (t t, J 1 = 7. 0 Hz, J 2 = 1. 4 Hz, 6H); 0. 4 5 (s, 3H)
実施例 8	生成物	n-プロピルジメトキシクロロシラン
	NMR	3. 6 1 (s, 6H); 1. 5 0 (m, 2H); 0. 9 9 (t, J = 7. 4 Hz, 3H); 0. 8 6 (m, 2H)
実施例 9	生成物	n-ヘキシルジメトキシクロロシラン
	NMR	3. 6 0 (s, 6H); 1. 2 - 1. 5 (m, 8H); 0. 8 - 0. 9 5 (m, 5H)
実施例 1 0	生成物	フェニルジメトキシクロロシラン
	NMR	7. 9 6 (d, J = 6. 8 Hz, 2H); 7. 3 5 - 7. 4 5 (m, 3H); 3. 6 8 (s, 6H)
実施例 1 1	生成物	3-クロロプロピルジメトキシクロロシラン
	NMR	3. 6 1 (s, 6H); 3. 5 4 (t, J = 6. 6 Hz, 2H); 1. 9 2 (m, 2H); 1. 0 0 (m, 2H)
実施例 1 2	生成物	メトキシメチルジメトキシクロロシラン
	NMR	実施例 6 と同様
実施例 1 3	生成物	メトキシメチルジメトキシプロモシラン
	NMR	3. 6 4 (s, 6H); 3. 3 9 (s, 3H); 3. 3 4 (s, 2H)

[0071] [実施例 1 4]

アルコキシハロシラン (B) (ハロシラン (B)) として、表 4 に記載の種類のシラン 26. 83 mmol を用いた。水素化剤 (D) である NaBH_4 1. 73 g (44. 67 mmol、ハロシラン (B) に対して 1. 67 当量) を、表 4 に記載の種類の溶剤 (S) 14. 7 g に懸濁させた後、ハロシラン (B) を、水素化剤 (D) の懸濁液に 20℃ で 30 分～90 分間かけて滴下した。滴下終了後、20℃ にて 2 時間反応を行った。

反応後のアルコキシヒドロシラン (A) (メトキシメチルジメトキシシラン) の収率を、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) より求めた。

求められた収率を表 4 に記す。

[0072] [実施例 1 5～1 7、実施例 1 9、及び比較例 3]

ハロシラン (B) を 5. 0 mmol、水素化剤 (D) である NaBH_4 を 0. 31 g (8. 3 mmol、ハロシラン (B) に対して 1. 67 当量)、溶

剤（S）を2.5 g、それぞれ用いることの他は、実施例14と同様に反応を行った。

反応後のアルコキシヒドロシラン（A）（メトキシメチルジメトキシシラン）の収率を、実施例14と同様にして求めた。

求められた収率を表4に記す。

[0073] [実施例18、及び比較例4]

溶剤（S）を、表4に記載の溶剤に変えることと、ハロシラン（B）の滴下時間を13時間に変えることと、ハロシラン（B）の滴下後の反応時間を6時間に変えることとの他は、実施例14と同様に反応を行った。

反応後のアルコキシヒドロシラン（A）（メトキシメチルジメトキシシラン）の収率を、実施例14と同様にして求めた。

求められた収率を表4に記す。

[0074] [比較例2]

溶剤（S）を用いないことの他は、実施例14と同様に反応を行った。

反応後のメトキシメチルジメトキシシランの収率を、実施例14と同様にして求めた。

求められた収率を表4に記す。

[0075] [表4]

	アルコキシハロシラン (B)	溶剤 (S)	アルコキシヒドロシラン (A) 収率 (%)
実施例14	MMDMCS	1, 2-ジメトキシエタン	73
実施例15	MMDMBS	1, 2-ジメトキシエタン	36
実施例16	MMDMCS	ジグライム	43
実施例17	MMDMCS	トリグライム	54
実施例18	MMDMCS	1, 2-ジメトキシエタン/ヘキサン (質量比57:43)	45
実施例19	MMDMCS	テトラヒドロフラン	54
比較例2	MMDMCS	—	0
比較例3	MMDMCS	ヘキサン	0
比較例4	MMDMCS	1, 2-ジメトキシエタン/ヘキサン (質量比31:69)	0

[0076] 表4中、MMDMCSは、メトキシメチルジメトキシクロロシランを表し、MMDMBSは、メトキシメチルジメトキシブロモシランを表す。

[0077] 表4から、所定の構造のアルコキシハロシラン（B）を、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤を50質量%以上含む溶剤（S）中で水素化剤（D）と反応させることにより、所望する構造のアルコキシヒドロシラン（A）が良好に生成することが分かる。

[0078] [実施例14、及び実施例20～24]

アルコキシハロシラン（B）（ハロシラン（B））の種類及び使用量（mmol）と、水素化剤（D）の使用量（当量）と、溶剤（S）の使用量（g）と、反応時間とを、表5に記載されるように変更することの他は、実施例14と同様にしてアルコキシヒドロシラン（A）（ヒドロシラン（A））を合成した。実施例14と同様に測定したヒドロシラン（A）の収率を表5に記す。

[表5]

	ハロシラン (B)		水素化剤 (D) (当量)	溶剤 (S) (g)	反応時間 (hr)	ヒドロシラン (A) 収率 (%)
	種類	量 (mmol)				
実施例14	MMDMCS	26.83	1.67	14.7	2	73
実施例20	MDECS	3.41	2.79	2.8	2	71
実施例21	nPrDMCS	5.47	2.46	3.5	2	68
実施例22	HexDMCS	4.21	1.71	2.0	23	68
実施例23	PhDMCS	5.21	1.86	2.5	23	61
実施例24	3-ClC3DMCS	5.03	1.66	2.4	2	61

[0079] 表5中の原料ハロシラン（B）についての略称は以下の通りである。

MMDMCS：メトキシメチルジメトキシクロロシラン

MDECS：メチルジエトキシクロロシラン

nPrDMCS：n-プロピルジメトキシクロロシラン

HexDMCS：n-ヘキシルジメトキシクロロシラン

PhDMCS：フェニルジメトキシクロロシラン

3-ClC3DMCS：3-クロロプロピルジメトキシクロロシラン

[0080] [実施例 25]

メトキシメチルトリメトキシシランに対し、触媒として 0.011 モル% の塩化亜鉛を用い、5℃で 0.92 モル当量の塩化アセチルの添加を開始した。反応系の温度が 20℃を超えないよう添加速度を調節しながら 1.5 時間かけて添加を終了させた。さらに 0.5 時間反応を行い、メトキシメチルジメトキシクロロシランを得た。

精製したメトキシメチルジメトキシクロロシランに対して、1.67 モル当量の NaBH_4 及び質量で 3 倍量の 1, 2-ジメトキシエタンを反応容器に仕込んだ。反応容器の内容物を攪拌して懸濁させながら、20℃でメトキシメチルジメトキシクロロシランを 30 分かけて添加した。さらに 2 時間反応を行い、メトキシメチルジメトキシシランを得た。

実施例 25 の方法は、本発明内容に従った、メトキシメチルトリメトキシシランのモノクロロ化反応と、メトキシメチルジメトキシクロロシランのモノヒドロ化反応と、2つのみの工程を有する方法である。

その結果、実施例 25 では、メトキシメチルトリメトキシシランの使用量を基準とするメトキシメチルジメトキシシランの収率は 60%と、非常に高かった。

[0081] [比較例 5]

メトキシメチルトリメトキシシランに対し、触媒として 0.02 モル%量の塩化亜鉛を用い、4 モル当量の塩化アセチルを作用させた。加熱還流条件下で 36 時間反応を行い、メトキシメチルトリクロロシランを得た。

蒸留により精製されたメトキシメチルトリクロロシランと、1 モル当量のメチルジクロロシランを混合した後、0.05 モル当量の塩化メチルトリブチルアンモニウムの存在下に、加熱還流条件で 3 時間反応を行い、メトキシメチルジクロロシランを得た。

精製したメトキシメチルジクロロシランに対して、2.5 モル当量のオルト酢酸トリメチルを反応容器に仕込んだ。反応容器の内容物を攪拌しながら、反応容器の内温が 50℃を超えないように、メトキシメチルジクロロシラ

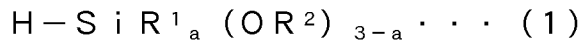
ンをゆっくりと添加することで、メトキシメチルジメトキシシランを得た。

[0082] 比較例5の方法は、特許文献2に記載のメトキシメチルトリメトキシシランのトリクロロ化反応と、メトキシメチルトリクロロシランのモノヒドロ化反応と、メトキシメチルジクロロシランのジメトキシ化反応と、3つの工程を有する方法である。

その結果、比較例5では、メトキシメチルトリメトキシシランの使用量を基準とするメトキシメチルジメトキシシランの収率は30%と、低かった。

請求の範囲

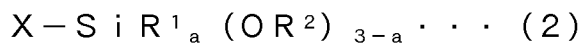
[請求項1] 下記式（１）：



（式（１）中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基であり、 a は１又は２である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。）

で表されるアルコキシヒドロシラン（Ａ）を製造するアルコキシヒドロシランの製造方法であって、

下記式（２）：



（式（２）中、 R^1 、 R^2 、及び a は、式（１）と同様であり、 X はハロゲン原子である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。）

で表されるアルコキシハロシラン（Ｂ）を、エーテル結合を有する非プロトン性有機溶剤を５０質量％以上含む溶剤（Ｓ）中で、水素化剤（Ｄ）を用いて水素化することを含む、製造方法。

[請求項2] 前記水素化剤（Ｄ）が、下記式（Ｄ１）：



（式（Ｄ１）中、 M は、リチウム、ナトリウム、又はカリウムである。）

で表される化合物である、請求項１に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項3] 前記 M がナトリウムである、請求項２に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項4] 前記 R^2 がメチル基、又はエチル基である、請求項１～３のいずれか１項に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項5] 前記 R^2 がメチル基である、請求項４に記載のアルコキシヒドロシ

ランの製造方法。

[請求項6] 前記非プロトン性有機溶剤が、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びトリエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選択される1種以上を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項7] 前記非プロトン性有機溶剤が、1, 2-ジメトキシエタンである、請求項6に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

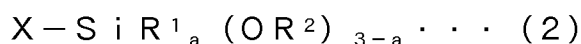
[請求項8] 前記R¹が、置換基を有していてもよい炭素原子数1～3の炭化水素基である、請求項1～7のいずれか1項に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項9] 前記R¹が、塩素原子で置換されているか、エーテル結合を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項10] 前記R¹が、メトキシメチル基である、請求項9に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項11] 前記aが1である、請求項1～10のいずれか1項に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

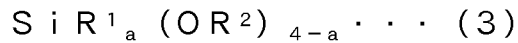
[請求項12] 下記式(2)：



(式(2)中、R¹、及びR²は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、aは1又は2である。R¹、OR²のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシハロシラン(B)を製造するアルコキシハロシランの製造方法であって、

下記式(3)：



(式(3)中、 R^1 、及び R^2 、及び a は式(2)と同様である。 R^1 、 OR^2 のそれぞれについて、それらが複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシシラン(C)に、 -30°C 以上 100°C 以下の温度で、ハロゲン化剤(E)を反応させて前記アルコキシハロシラン(B)を生成させることを含み、

前記アルコキシシラン(C) 1モルから前記アルコキシハロシラン(B) 1モルを生成させる、化学量論的な前記ハロゲン化剤(E)の量を1モル当量とする場合に、前記ハロゲン化剤(E)の使用量が1.5モル当量以下である、製造方法。

[請求項13] 前記ハロゲン化剤(E)が、カルボン酸ハライドである、請求項12に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

[請求項14] 前記Xが塩素原子であり、前記ハロゲン化剤(E)が、塩化アセチルである、請求項13に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

[請求項15] 前記アルコキシシラン(C)に、 -10°C 以上 90°C 以下の温度で、前記ハロゲン化剤(E)を反応させる、請求項12～14のいずれか1項に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

[請求項16] 前記アルコキシシラン(C)に、 0°C 以上 20°C 以下の温度で、前記ハロゲン化剤(E)を反応させる、請求項15に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

[請求項17] 前記アルコキシシラン(C)と、前記ハロゲン化剤(E)との反応をルイス酸性を示す金属塩(F)の存在下に行う、請求項12～16のいずれか1項に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

[請求項18] 前記金属塩(F)が塩化亜鉛を含む、請求項17に記載のアルコキシハロシランの製造方法。

[請求項19] 前記(B)アルコキシハロシランが、請求項12～18のいずれか1項に記載の方法により製造される、請求項1～11のいずれか1項

に記載のアルコキシヒドロシランの製造方法。

[請求項20] 下記式(4)：



(式(4)中、 R^3 は、炭素原子数1～20のアルキル基であり、 R^3 としての前記アルキル基はハロゲン原子又は炭素原子数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよく、 R^4 は、炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子である。2つの OR^4 について、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアルコキシハロシラン化合物。

[請求項21] 前記 R^3 が、炭素原子数1～3のアルコキシ基で置換された炭素原子数1～3のアルキル基であり、前記 R^4 が炭素原子数1～3のアルキル基である、請求項20に記載のアルコキシハロシラン化合物。

[請求項22] 前記 R^3 がメトキシメチル基であり、前記 R^4 がメチル基である、請求項21に記載のアルコキシハロシラン化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07F7/18 (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. C07F7/18

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN), 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 2008-156482 A (KANEKA CORP.) 10 July 2008, paragraph [0296] (Family: none)	20 1-19, 21-22
X A	JP 2007-314671 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06 December 2007, paragraph [0027] (Family: none)	20 1-19, 21-22

☒ 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
28 May 2018 (28.05.2018)

Date of mailing of the international search report
12 June 2018 (12.06.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-538069 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 27 December 2007, examples 1, 20 & US 2004/0176627 A1, examples 1, 20 & WO 2005/118598 A1 & EP 1756123 A1 & CN 1989143 A & BR PI0418818 A & KR 10-1133865 B1	20 1-19, 21-22
X A	US 2003/0235933 A1 (RANTALA, T. Juha) 25 December 2003, pages 3, 7, example 22 (Family: none)	20 1-19, 21-22
X A	JP 2000-159785 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 13 June 2000, example 2 (Family: none)	20 1-19, 21-22
X A	JP 1-188501 A (BRIDGESTONE CORP.) 27 July 1989, table 1 (Family: none)	20 1-19, 21-22
Y A	WO 2010/004948 A1 (KANEKA CORP.) 14 April 2010, claims, paragraph [0061], examples & JP 2012-158617 A & JP 2012-167287 A & US 2012/0196981 A1 & US 2011/0207886 A1, claims, paragraph [0103], examples & EP 2308884 A1 & EP 2386561 A1 & EP 2392600 A1 & CN 102037000 A & CN 102140108 A & CN 102174188 A	1-9, 11, 19 10, 12-18, 20-22
Y A	JP 2003-313190 A (JSR CORP.) 06 November 2003, claims, paragraph [0018], examples (Family: none)	1-9, 11, 19 10, 12-18, 20-22
Y A	CN 104177621 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES, PEOP. REP. CHINA) 03 December 2014, claim 3 (Family: none)	1-9, 11-19 10, 20-22
Y A	WO 2012/036109 A1 (KANEKA CORP.) 22 March 2012, synthesis example 1 (Family: none)	12-19 1-11, 20-22
Y A	WO 2011/161916 A1 (KANEKA CORP.) 29 December 2011, paragraph [0033] & EP 2586784 A1, example 1 & CN 102947317 A	12-19 1-11, 20-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F7/18(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. C07F7/18

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/REGISTRY (STN), 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 2008-156482 A (株式会社カネカ) 2008.07.10, [0296] (ファミリーなし)	20 1-19, 21-22
X A	JP 2007-314671 A (信越化学工業株式会社) 2007.12.06, [0027] (ファミリーなし)	20 1-19, 21-22

☒ 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

28.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

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)

阿久津 江梨子

4H

5808

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 A	JP 2007-538069 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2007. 12. 27, 実施例 1, 実施例 2 O & US 2004/0176627 A1, EXAMPLE 1, EXAMPLE 20 & WO 2005/118598 A1 & EP 1756123 A1 & CN 1989143 A & BR PI0418818 A & KR 10-1133865 B1	20 1-19, 21-22
X A	US 2003/0235933 A1 (RANTALA, Juha T.) 2003. 12. 25, p. 3, p. 7, EXAMPLE 22 (ファミリーなし)	20 1-19, 21-22
X A	JP 2000-159785 A (三菱マテリアル株式会社) 2000. 06. 13, 実施例 2 (ファミリーなし)	20 1-19, 21-22
X A	JP 1-188501 A (株式会社ブリヂストン) 1989. 07. 27, 第 1 表 (ファミリーなし)	20 1-19, 21-22
Y A	WO 2010/004948 A1 (株式会社カネカ) 2010. 04. 14, 請求の範囲, [0061], 実施例 & JP 2012-158617 A & JP 2012-167287 A & US 2012/0196981 A1 & US 2011/0207886 A1, Claims, [0103], Examples & EP 2308884 A1 & EP 2386561 A1 & EP 2392600 A1 & CN 102037000 A & CN 102140108 A & CN 102174188 A	1-9, 11, 19 10, 12-18, 20-22
Y A	JP 2003-313190 A (J S R 株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲, [0018], 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 11, 19 10, 12-18, 20-22
Y A	CN 104177621 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES, PEOP. REP. CHINA) 2014. 12. 03, 請求項 3 (ファミリーなし)	1-9, 11-19 10, 20-22
Y A	WO 2012/036109 A1 (株式会社カネカ) 2012. 03. 22, 合成例 1 (ファミリーなし)	12-19 1-11, 20-22
Y A	WO 2011/161916 A1 (株式会社カネカ) 2011. 12. 29, [0033] & EP 2586784 A1, Example 1 & CN 102947317 A	12-19 1-11, 20-22