

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7064911号

(P7064911)

(45)発行日 令和4年5月11日(2022.5.11)

(24)登録日 令和4年4月27日(2022.4.27)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 7/21 (2006.01)

C 0 7 F 7/21

C 0 8 G 77/60 (2006.01)

C 0 8 G 77/60

請求項の数 6 (全13頁)

(21)出願番号	特願2018-48207(P2018-48207)	(73)特許権者	000001100
(22)出願日	平成30年3月15日(2018.3.15)		株式会社クレハ
(65)公開番号	特開2019-156792(P2019-156792 A)	(74)代理人	110000338
(43)公開日	令和1年9月19日(2019.9.19)		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK
審査請求日	令和2年9月16日(2020.9.16)	(72)発明者	内藤 良太
前置審査			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
		(72)発明者	遠宮 拓
			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
		審査官	西澤 龍彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 環状ポリシラン化合物の製造方法

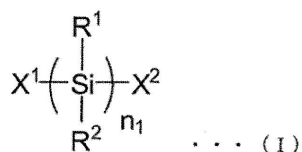
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナトリウムディスパージョンとエーテル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み、

上記ナトリウムディスパージョンは、平均粒径1 μm以上30 μm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、環状ポリシラン化合物の製造方法。

【化1】



(式中、R¹およびR²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、X¹およびX²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。n₁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 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】

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 ~ 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】

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 5 に記載の環状ポリシラン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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など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、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て、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が記載されている。

【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】

【文献】特開平 4 - 194028 号公報（1992 年 7 月 14 日公開）

特開昭 54 - 130541 号公報（1979 年 10 月 9 日公開）

特開 2017 - 57310 号公報（2017 年 3 月 23 日公開）

10

20

30

40

50

【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】

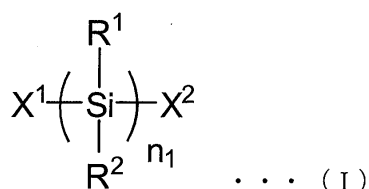
【0011】

（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ジ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。

【0012】

【化1】



【0013】

R¹およびR²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。X¹およびX²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。n₁は1以上の整数である。

【0014】

R¹およびR²ならびにX¹およびX²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、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（X¹およ

10

20

30

40

50

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。

10

【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、1~2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(I)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。

20

【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ションを用いて、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。

30

【0022】

(第一工程)

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。

【0023】

本明細書においてナトリウムディスパーション(SD)とは、平均粒径 $1\mu m$ 以上 $30\mu m$ 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、 $2\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であることが好ましく、 $3\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であることがより好ましい。電気絶縁油としては、流動パラフィンなど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、20~30重量%であることが好ましい。

40

【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 $1\mu m$ 以上 $30\mu m$ 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

50

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。

【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1 gあたり5 ~ 50 mLであることが好ましく、10 ~ 40 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 ~ 室温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ジ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が低減される。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が低減される。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ジ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

10

20

30

40

50

モル当量以下であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

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。

【 0 0 3 3 】

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。

10

【 0 0 3 4 】

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。

20

【 0 0 3 5 】

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 ~ 15 分であることが好ましく、9 ~ 12 分であることがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

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。

30

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

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 ~ 25 時間であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

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。

40

【 0 0 4 0 】

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。

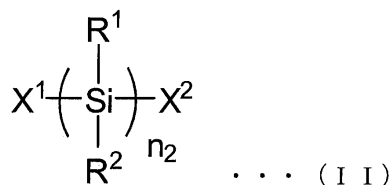
【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

50

【化 2】



【0043】

R¹ および R² は、それぞれ原料のシランモノマー化合物における R¹ および R² と同一であり、X¹ および X² はそれぞれ原料のシランモノマー化合物における X¹ および X² と同一である。n₂ は 2 以上の整数である。

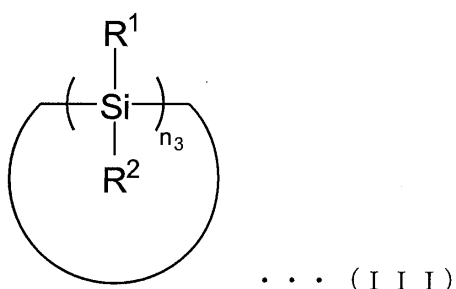
10

【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】



20

【0046】

R¹ および R² は、それぞれ原料のシランモノマー化合物における R¹ および R² と同一である。n₃ は 3 以上の整数である。n₃ 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、n₃ は 6 であることが好ましい。

30

【0047】

なお、原料のシランモノマー化合物の R¹ または R² 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。

40

【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

50

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、撹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、溶媒や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】

10

20

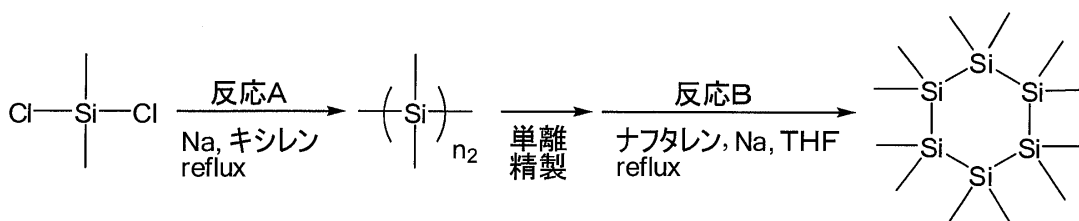
30

40

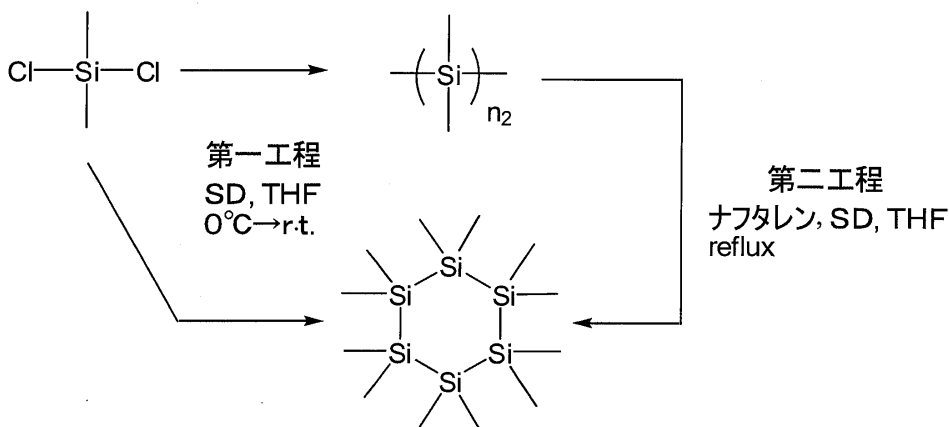
50

【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・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、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ので、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・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・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】

10

20

30

40

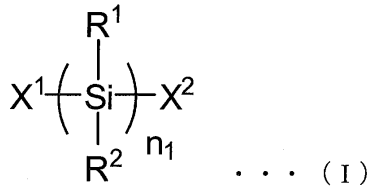
50

(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】



10

【0064】

(式中、R¹およびR²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、X¹およびX²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。n₁は1以上の整数である。)

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。

【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、上記混合液および上記反応液の温度は、-10℃以上、還流温度未満であることが好ましい。

20

【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。

【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、上記ナトリウムディスパーションは、平均粒径1μm以上30μm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。

30

【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、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。

【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、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。

【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は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましい。

40

【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。

【0072】

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。

50

【実施例】

【0073】

〔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、攪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、攪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時間攪拌し、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、攪拌下、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。

10

【0074】

〔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。

【0075】

〔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。

20

【0076】

【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

【0077】

〔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ション（「25重量%ナトリウム分散体」）とを仕込み、攪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、攪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時間攪拌し、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。

30

【0078】

〔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。

40

【0079】

〔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。

【0080】

〔参考例4〕

50

テトラヒドロフランとナトリウムディスパーシ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】

【0081】

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。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2017/179369(WO,A1)
特開昭54-130541(JP,A)
特開昭54-024874(JP,A)
特開平04-288333(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl.,DB名)
C07F
C08G
Caplus/REGISTRY(STN)