

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4008533号  
(P4008533)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int.C1.

F 1

CO 1B 33/107 (2006.01)  
CO 7F 7/12 (2006.01)CO 1B 33/107  
CO 7F 7/12Z  
S

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-152016

(22) 出願日

平成9年6月10日(1997.6.10)

(65) 公開番号

特開平10-81506

(43) 公開日

平成10年3月31日(1998.3.31)

審査請求日 平成16年6月8日(2004.6.8)

(31) 優先権主張番号 08/662576

(32) 優先日 平成8年6月13日(1996.6.13)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション

DOW CORNING CORPORA

TION

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100096932

弁理士 小川 泰二郎

(74) 代理人 100088269

弁理士 戸田 利雄

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】直接法からの高沸点残渣のモノシラン類への転化方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

有機塩化物とケイ素メタロイドの反応から得られる高沸点残渣をモノシラン類に転化する方法であって、前記高沸点残渣、式 R S i C l<sub>3</sub> (ここに、Rは炭素原子数1~6のアルキル；アリール；炭素原子数1~6のアルコキシ；トリメチルシリル及びトリフルオロプロピルからなる群から選ばれる)で示されるオルガノトリクロロシラン、及び塩化水素を、前記残渣からモノシラン類の形成を促進するに有効な、触媒量の触媒組成物と、150~500の範囲の温度、及び0.69~34.5 MPa (100~5000 psi) のゲージ圧で接触させることを含む前記方法。

## 【請求項2】

前記触媒組成物が三塩化アルミニウムを含む請求項1の方法。

## 【請求項3】

前記触媒量の三塩化アルミニウムの少なくとも一部がその場で形成される請求項2の方法。

## 【請求項4】

更に、式 R<sub>y</sub> H<sub>z</sub> S i C l<sub>4-y-z</sub> (ここに、Rは先に述べた通りであり、y=0~4、z=0~3、y+z=0~4である)で示されるモノシラン類を回収することを含む請求項1~3のいずれかの方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、一般に「直接法」と呼ばれている方法において、有機塩化物とケイ素メタロイドの反応から得られる高沸点残渣からモノシラン類を製造する方法に関する。この方法は、前記高沸点残渣、オルガノトリクロロシラン、及び塩化水素の混合物を、前記高沸点残渣からのモノシラン類の形成を促進するのに有効な、触媒量の触媒組成物と接触させることを含む。本発明方法で使用するのに好ましい触媒組成物は、三塩化アルミニウムを含み、その少なくとも一部は直接法及び高沸点残渣の分離の間にその場で形成される。

**【0002】**

**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

直接法によるオルガノクロロシラン類の調製においては、複雑な混合物が形成され、これは一般に蒸留されて、この混合物中に存在する他の成分からモノシラン類を分離する。例えば、「直接法」においては、モノシラン類（これは、クロロメチルシラン類の場合には、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン及びトリメチルクロロシランを含む）に加えて、オルガノクロロシラン類の沸点より高い、即ち70°Cより高い温度で沸騰する残渣が得られる。この残渣を、以後「高沸点残渣」と呼ぶ。

10

**【0003】**

「直接法」は特許文献、例えば米国特許No.2380995及び2488487に記載されている。モノシラン類を留去した後に残る残渣は、比較的高い沸点のケイ素含有化合物類を含む複雑な混合物であり、例えば、SiSi、SiOSi及びSiCSi結合を分子中に有する。この残渣は、ケイ素粒子及び諸金属又はそれらの化合物をも含むことがある。直接法で得られる生成物の蒸留から得られる典型的な高沸点残渣は、例えば米国特許No.2598435及び2681355に記載されている。

20

**【0004】**

直接法を行うための現在の商業的操作において、高沸点残渣は得られる生成物の5wt%の多きを構成する。それ故、この高沸点残渣を商業的に受け入れられる生成物に転化して、廃棄物を減らすと共に原料の利用度を改善するのが望ましい。

**【0005】**

米国特許No.4393229は、アルキルハロシラン類の製造から得られる残渣中のアルキルに富んだジシランをハロゲンに富んだポリシラン類に転化する方法を開示している。この方法は、触媒及び触媒量のヒドロシラン反応促進剤の存在下に高温で、アルキルに富んだジシラン含有残渣をアルキルトリハロシラン又は四塩化ケイ素で処理することを含む。この方法では、三塩化アルミニウムは、ヒドロシラン促進剤と共に使用されるときは有用な触媒である。得られたハロゲンに富んだポリシラン類は、別のステップで開裂されてモノシラン類を形成することができる。

30

**【0006】**

米国特許No.5175329は、直接法から生じる高沸点残渣からオルガノシラン類を製造する方法であって、オルガノトリクロロシランの正味の消費をするものを開示している。この方法は、水素化触媒と再分配触媒の両方の存在下に、前記高沸点残渣をオルガノトリクロロシラン及び水素ガスと接触させる。

**【0007】**

40

米国特許No.5430168は、水素ガスと触媒量の三塩化アルミニウムの存在下に、オルガノトリハロシラン及び高沸点残渣を含む混合物を形成する方法を教えている。この方法は、オルガノトリハロシランの正味の消費とモノシラン類の形成をもたらす。

**【0008】**

米国特許No.2681355は、直接法から得られる高沸点残渣を塩化水素と高温で接触させてメチルクロロシランを形成できることを示している。

**【0009】**

米国特許No.2709176は、ケイ素-ケイ素結合を有するオルガノハロゲンポリシランを、第三有機アミン及び塩化水素の存在下に、高温に加熱して、ケイ素-ケイ素結合の開裂を行い、これによってオルガノハロゲンモノシランを形成することを記載している。

50

**【0010】**

米国特許No.5 292912は、活性炭、アルミナに担持された白金、ゼオライト、三塩化アルミニウム、並びに、炭素、アルミナ及びシリカからなる群から選ばれる担体上に担持された三塩化アルミニウムからなる群から選ばれる触媒の存在下に、250～1000の範囲の温度で、直接法から得られる高沸点残渣を塩化水素と接触させることを含む方法を開示している。

**【0011】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、オルガノハロシランを製造するための前記直接法から得られる高沸点残渣を商業的に有用なモノシラン類に転化する方法を提供することである。本発明の利点は、余分の塩素化中間体、例えばクロロジシラン類を分離し、モノシラン類を製造するためにそれらを更に処理する必要がないことである。本発明の他の利点は、それはジシラン類及び前記高沸点残渣を構成する他のケイ素含有種、例えばシルメチレン又はシルアルキレンを、モノシラン類に転化することである。一般には、本発明方法のモノシラン生成物は、ほぼ専らメチルトリクロロシラン及び四塩化炭素を含む。

10

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、「直接法」としての有機塩化物とケイ素メタロイドから得られる高沸点残渣からモノシラン類を製造する方法である。この方法は、高沸点残渣、オルガノトリクロロシラン及び塩化水素の混合物を、触媒量の、前記高沸点残渣から得られるモノシラン類の形成に有効な触媒組成物と接触させることを含む。好ましい触媒組成物は、三塩化アルミニウムであり、その少なくとも一部は直接法及びそれに続く高沸点残渣の分離の間にその場で形成されてもよい。驚くべきことに、本発明方法のモノシラン生成物は、殆ど専らメチルトリクロロシラン及び四塩化炭素を含む。

20

**【0013】**

本発明は、有機塩化物とケイ素メタロイドの反応から得られる高沸点残渣をモノシラン類に転化する方法を提供する。この方法は、有機塩化物とケイ素メタロイドの反応から得られる高沸点残渣、式 $R_SiCl_3$ （1）（ここに、Rは炭素原子数1～6のアルキル；アリール；炭素原子数1～6のアルコキシ；トリメチルシリル及びトリフルオロプロピルからなる群から選ばれる）で示されるオルガノトリクロロシラン、及び塩化水素を、前記残渣からモノシラン類の形成を促進するに有効な、触媒量の触媒組成物と、150～500の範囲の温度、及び0.69～34.5 MPa（100～5000 psi）のゲージ圧で接触させることを含む。

30

**【0014】**

本発明方法は、更に式 $R_yH_zSiCl_{4-y-z}$ （ここに、Rは先に述べた通りであり、y=0～4、z=0～3、y+z=0～4である）で示されるモノシラン類を回収することを含むことができる。

40

**【0015】**

本発明方法は、1段階法で実施され、前記高沸点残渣からモノシラン類を形成するのに追加の加工ステップは必要とされない。この方法は、クロロシランとの接触に適したどんな標準の加圧可能な反応器で実施してもよい。この方法はバッチ法実施してもよく、連続法で実施してもよい。この方法は、例えば攪拌床反応器、連続式攪拌タンク反応器、気泡塔反応器、トリクル床（trickle-bed）反応器又はプラグフロー反応器で実施される。

**【0016】**

本発明方法は、有機塩化物とケイ素メタロイドの反応から得られる高沸点残渣を有用なモノシラン類に、意外にも転化する。有機塩化物とケイ素メタロイドを反応させるための典型的な方法においては、この方法は、適当な触媒及びガス状生成物の存在下に300～350の温度で実施される。この場合、供給原料は、微細な粒状物と共に、このプロセスから連続的に除かれる。この除かれた物質は続いて蒸留してオルガノクロロシランを回収

50

し、「高沸点残渣」を残す。

**【0017】**

本発明方法において使用するための好ましい高沸点残渣は、塩化メチルとケイ素メタロイドの反応生成物からの、オルガノクロロシランの蒸留除去によって得られ、沸点が70より高いものである。そのような高沸点残渣の典型的な組成は次のものを含む：50～60wt%の式 $\text{Si}_2\text{Q}_6$ で示されるジシラン類（ここに、各Qは独立にメチル又は塩素から選ばれる）で、1分子あたり2～4個のメチル置換基を有するもの；15～25wt%の式 $\text{Q}_3\text{SiCH}_2\text{SiQ}_3$ （ここに、Qは先に述べた通りである）で示されるシリメレン類で、1分子あたり2～4個のメチル置換基を有するもの；式 $\text{Q}_3\text{Si}(\text{SiQ}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{SiQ}_2)_c\text{SiQ}_3$ （ここに、Qは先に述べた通りであり、a=0～4、b=1～3、c=0～4、そしてa+b+c=1である）で示されるシリアルキレンで、1分子あたり2～4個のメチル置換基を有するもの；5～15wt%の他の高沸点ケイ素含有化合物；直接法からの触媒キャリオーバー、例えば銅及び銅化合物；ケイ素含有粒子；及び少量の金属、例えばアルミニウム、カルシウム及び鉄並びにこれらの化合物。

**【0018】**

本発明方法において、式(1)に記載されたオルガノトリクロロシランと上記の高沸点残渣の混合物が生成される。この混合物は反応器の外で形成され、次いで反応器に加えられ、又はそれは個々の成分を前記反応器に加えることによって形成される。前記オルガノトリクロロシランは1個の置換基Rを持ち、ここにRは独立に、炭素原子数1～6のアルキル；アリール；炭素原子数1～6のアルコキシ；トリメチルシリル及びトリフルオロプロピルからなる群から選ばれる。置換基Rは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、メトキシ、エトキシ、フェニル、トリル、ナフチル、トリメチルシリル及びトリフルオロプロピルである。好ましいのはRがメチルのときである。

**【0019】**

前記オルガノトリクロロシランは、例えば、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、及びベンジルトリクロロシランである。好ましいのは、前記オルガノトリクロロシランが、メチルトリクロロシランであるときである。

**【0020】**

前記高沸点残渣との混合物中のオルガノトリクロロシランのwt%は、本発明にとって臨界的でない。一般に、オルガノトリクロロシランが混合物の0.1～95wt%である混合物が有用であると考えられる。好ましいのは、オルガノトリクロロシランがこの混合物の30～50wt%であるときである。

**【0021】**

この混合物は更に塩化水素を含み、これは反応器にガスとして供給される。この反応器に供給される塩化水素の濃度は臨界的なものではなく、望みのレベルの塩化水素化を行うに充分であればどんな量であってもよい。好ましいのは、反応器に供給される塩化水素の量が、この反応器に供給される高沸点残渣の重量を基準として、1～70wt%の範囲にあるときである。より一層好ましいのは、反応器に供給される塩化水素の量が、同じ基準で、15～50wt%の範囲にあるときである。

**【0022】**

加圧法の範囲での接触は、0.69～34.5MPa(100～5000psi)の範囲内のゲージ圧で、反応器中で行われ、少なくとも一部の塩化水素が液相にあることを確保する。一層好ましいのは、ゲージ圧2.07～10.3MPa(300～1500psi)で反応器中で接触が行われるときである。最も好ましいのは、前記接触がゲージ圧4.14～7.6MPa(300～1100psi)で行われるときである。

**【0023】**

前記高沸点残渣、オルガノトリクロロシラン及び塩化水素を含む混合物は、前記高沸点残渣からモノシラン類の形成を促進するのに有効な、触媒量の触媒組成物と接触させる。本発明方法における触媒組成物は、高沸点残渣からのモノシラン類の生成を促進する。本発明方法には、複数のケイ素原子間のアルキル基及び塩素基の再分配、塩化水素化、並びに

10

20

30

40

50

ケイ素 - ケイ素結合及び任意にケイ素 - 炭素結合の切断を促進する触媒組成物が必要であると、本発明者等は考える。それ故、前記触媒組成物は、本発明方法に上記の活性を与える1又はそれより多くの化学的存在物を含む。

#### 【0024】

一般に、触媒組成物に再分配活性を与えるのにどんなルイス酸又はその均等物も使用され得る。本発明方法における再分配を行う有用な化学的存在物の例は、米国特許No.4393229及び5175329に記載されているものを含む。本発明方法における再分配を行うに有用な化学的存在物の例としては、三塩化アルミニウム、四塩化ジルコニウム、四塩化カリウムアルミニウム、ハロゲン化第4級ホスホニウム、ハロゲン化アンモニウム、塩化第1銅、ほう酸及びハロゲン化ホウ素がある。10

#### 【0025】

塩化水素化を行うに有用な化学的存在物の例としては、三塩化アルミニウム、塩化第1銅、金属銅、銅塩、銅塩と有機配位子の錯体、米国特許No.5175329に記載されている水素化触媒である。

#### 【0026】

通常、複数のケイ素原子の間のアルキル基と塩素原子の再分配を促進する化学的存在物及び本発明方法において塩化水素化を促進する化学的存在物は、ケイ素 - ケイ素結合、及び任意にケイ素 - 炭素結合の切断をも促進するであろう。それ故、ケイ素 - ケイ素結合、及び任意にケイ素 - 炭素結合の切断を促進するために、この触媒組成物に追加の化学的存在物を加える必要は通常ない。もしそのような化学的存在物が必要なときは、三塩化アルミニウムのようないかなる化学的存在物が前記組成物に加えられる。20

#### 【0027】

本発明方法において、触媒組成物は、本発明方法条件下で再分配、塩化水素化及び結合切断を促進する单一の化学的存在物を含むことが好ましい。そのような单一の化学的存在物としては、三塩化アルミニウムがある。

#### 【0028】

本発明方法は、「触媒量」の上記触媒組成物の存在が必要である。ここで、「触媒量」とは、前記高沸点残渣中のケイ素含有化合物のモノシラン類への転化を促進するに充分な触媒組成物の量を意味する。好ましい触媒量の触媒組成物は、前記高沸点残渣中のポリシラン、例えば、メチルクロロジシラン類、シリメチレン類及びシリアルキレン類のモノシラン類への転化を促進するに充分な量である。必要な触媒組成物の量は触媒組成物を構成する化学的存在物如何によるものであり、そのような量は当業者によって容易に決定される。30

#### 【0029】

三塩化アルミニウムが触媒組成物を構成するときは、触媒組成物及び高沸点残渣の合計重量を基準として、0.01~10wt%の触媒組成物が本発明プロセスにおいて有用である。好ましいのは、三塩化アルミニウムの濃度が、同じ基準で、0.5~5wt%の範囲にある。

#### 【0030】

本発明プロセスにおいて使用するのに好ましい触媒組成物は、三塩化アルミニウムである。この三塩化アルミニウムは、このプロセスに化合物として加えてもよいし、またそれは三塩化アルミニウムを形成する物質を加えることによってその場で形成されてもよい。三塩化アルミニウムの触媒量の全部又は一部は、直接法及び高沸点残渣を形成するためのモノシラン留分の分離を行っている間にその場で形成してもよい。三塩化アルミニウムを形成するために必要なアルミニウム及び塩素の源は、直接法において使用される原料、特にケイ素メタロイド及び有機塩化物供給原料からのものである。触媒量の三塩化アルミニウムは、加えられた三塩化アルミニウム及び直接法から分離された高沸点残渣中に残っているその場で形成された三塩化アルミニウムの合計であり得る。40

#### 【0031】

本発明方法は、150~500の温度範囲で行われる。好ましいのは275~425

50

の温度である。最も好ましいのは 300 ~ 375 の範囲の温度である。

【0032】

式(2)で示されるモノシラン類が本発明方法によって回収される。これらのモノシラン類は、液体混合物を分離するための標準的な方法、例えば蒸留によって分離される。これらのモノシラン類は 0 ~ 4 個の置換基 R (ここに、R は先に述べた通りである) を含む。このモノシランは、各ケイ素原子上の置換された 0 ~ 3 個の水素をも含みうる。これらモノシラン類は更に 0 ~ 4 個の、各ケイ素原子上に置換された塩素原子を含むことができる。一般には、本発明方法のモノシラン生成物は、殆ど専らメチルトリクロロシラン及び四塩化炭素であり、ほんの少量の他のモノシラン類が形成される。それ故、本発明方法の好ましいモノシラン生成物はメチルトリクロロシラン及び四塩化炭素から選ばれる。

10

【0033】

【実施例】

以下の例は本発明を説明するために与える。これらの例において、Me はメチル基を表す。

【0034】

(例)

攪拌式バッチ反応器中で塩化水素の存在下での高沸点残渣及びメチルトリクロロシランを含む混合物の転化を触媒する三塩化アルミニウムの能力を評価した。この反応器は 650 mL あり、空気攪拌式の Parr Bomb 反応器であった。塩化メチルとケイ素メタロイドの反応によりメチルクロロシラン類を調製する直接法から得られた 0.15 モルのろ過された高沸点残渣、及び 62.5 wt % のメチルトリクロロシランをこの反応器に加えた。この高沸点残渣の主な成分を、wt % ベースで表 1 に示す。

20

【0035】

〔表 1〕

高沸点残渣の主成分

成分	wt %	
ClMe <sub>2</sub> SiSi <sub>2</sub> Cl	2.8	
Cl <sub>2</sub> MeSiSi <sub>2</sub> Cl	16.8	30
Cl <sub>2</sub> MeSiSiCl <sub>2</sub>	31.6	
ClMe <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Cl	4.5	
Cl <sub>2</sub> MeSiCH <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Cl	18.5	
Cl <sub>2</sub> MeSiCH <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	25.8	

【0036】

おおざっぱに言って、前記高沸点残渣の重量を基準として、反応器中に 3.5 wt % の三塩化アルミニウムが存在した。次いで、0.3 ~ 0.4 モルの塩化水素をこの反応器に供給した。反応器を 325 に加熱し、反応器中のゲージ圧 4.8 ~ 6.9 MPa (700 ~ 1000 psi) で、3 時間攪拌した。

40

【0037】

実験の終点で、この反応器から取り出したサンプルを、熱伝導度検出器を用いるガスクロマトグラフィーで分析した。この分析の結果を表 2 に報告する。高沸点残渣中のジシランのモノシラン類への転化率は 100 % であった。高沸点残渣中のシルメチレン類の転化は、49 wt % であった。表 2 に存在する生成物分布は、生成物中に存在する全モノシラン類からのモノシラン種の wt % として計算した正味の値である。

【0038】

## 〔表2〕

## モノシラン生成物の分布

<u>モノシラン</u>	<u>w t %</u>
M e S i C 1 <sub>3</sub>	5 6
S i C 1 <sub>4</sub>	4 4

---

フロントページの続き

(72)発明者 スティーブン ケリー フリーバーン

アメリカ合衆国,ケンタッキー 41017,エッジウッド,ヒルビュー 3165

(72)発明者 ロバート フランク ジャービス,ジュニア

アメリカ合衆国,ケンタッキー 41091,ユニオン,レイクウェイ コート 981

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平06-009655(JP,A)

特開平07-081920(JP,A)

特開平07-101713(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/193