

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 29 年 6 月 22 日 (2017.6.22)

【公表番号】特表 2016-520083 (P2016-520083A)

【公表日】平成 28 年 7 月 11 日 (2016.7.11)

【年通号数】公開・登録公報 2016-041

【出願番号】特願 2016-514070 (P2016-514070)

【国際特許分類】

C 0 7 F 7/08 (2006.01)

B 0 1 J 31/22 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 7/08 C

B 0 1 J 31/22 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 5 月 8 日 (2017.5.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

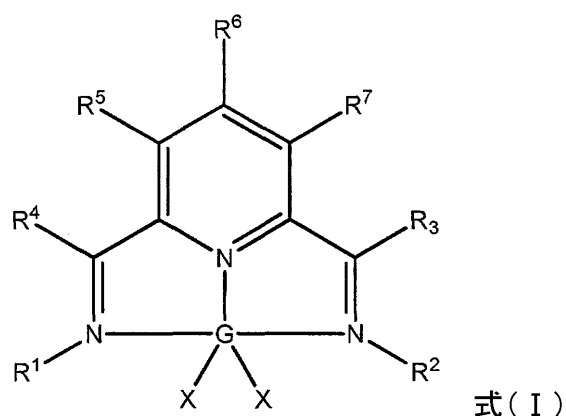
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)、式 (II) の金属錯体もしくはそれらの組み合わせの存在下において、少なくとも一つの炭素 - 炭素不飽和基を含む不飽和化合物をシリルヒドリドでヒドロシリル化するためのプロセスであって、

【化 8】



G X n 式 (I I)

このプロセスが、金属錯体をシリルヒドリドおよび促進剤化合物によって活性化することを含み、G が Mn、Fe、Ni、Ru もしくは Co であり、 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ の各々が独立して、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ 置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接する R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、および R⁷ 基と一緒に、置換もしくは非置換の、飽和

もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外の $R^1 \sim R^7$ は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式 (I) 中の X はアニオンであり、式 (II) 中の X はアニオンもしくは酸素原子であり、 $n = 1 \sim 3$ であって非整数を含み、促進剤化合物が還元剤でない有機化合物である、プロセス。

【請求項 2】

(i) 金属錯体の活性化およびヒドロシリル化反応のために単一のシリルヒドリドが使用され、または (ii) 金属錯体の活性化に使用されるシリルヒドリドが、不飽和化合物とヒドロシリル化されるシリルヒドリドと異なる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

金属錯体の活性化およびヒドロシリル化反応のために単一のシリルヒドリドが使用され、そのシリルヒドリドがフェニルシラン、トリエトキシシラン、またはそれらの組み合わせより選択される、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

金属錯体の活性化に使用されるシリルヒドリドが、不飽和化合物とヒドロシリル化されるシリルヒドリドと異なる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

金属錯体の活性化に使用されるシリルヒドリドが、不飽和化合物とヒドロシリル化されるシリルヒドリドと異なり、金属錯体の活性化に使用されるシリルヒドリドが、フェニルシランおよびトリエトキシシランより選択され、不飽和化合物とヒドロシリル化されるシリルヒドリドが、 $R^{10} SiH_4 - a$ 、 $(RO)_a SiH_4 - a$ 、 $QuTvT^H_pD_wD^H_xM^H_yM_z$ ならびにそれらの組み合わせから選択され、式中、Q が $SiO_{4/2}$ であり、T が $R^4 SiO_{3/2}$ であり、 T^H が $HSiO_{3/2}$ であり、D が $R^{11} SiO_{2/2}$ であり、 D^H が $R^{11} HSiO_{2/2}$ であり、 M^H が $HR^{11} SiO_{1/2}$ であり、M が $R^3 SiO_{1/2}$ であり、R および R^1 の各々が独立して C1 ~ C18 アルキル、C1 ~ C18 置換アルキルであり、ここで R^{10} および R^{11} が任意選択で、少なくとも一つのヘテロ原子を含み、a の各々が独立して 1 ~ 3 の値を持ち、p が 0 ~ 20 であり、u が 0 ~ 20 であり、v が 0 ~ 20 であり、w が 0 ~ 1000 であり、x が 0 ~ 1000 であり、y が 0 ~ 20 であり、z が 0 ~ 20 であり、但し $p + x + y$ は 1 ~ 3000 に等しく、そしてシリルヒドリド中のすべての元素の原子価が満たされている、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 6】

促進剤が 9.7 より大きい pK_b を持つ、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

促進剤がピリジン (ジ) イミン型化合物、2,6-ジメタノールピリジン、2,6-ジアセチルピリジン、TMEDA、TBAF、NaOAc、LiAcac、ならびに N 含有配位子および O 含有配位子、もしくはそれらの二つもしくはそれ以上の組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

促進剤が Me_5PDI である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

式 (I) が $Me_5PDI FeCl_2$ である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

式 (I) もしくは式 (II) 中の X が、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、エノラート、アセチルアセトナート、 $CF_3R^8SO_3^-$ もしくは R^9COO^- から選択され、式中 R^8 が共有結合もしくは C1 ~ C6 アルキレン基であり、そして R^9 が C1 ~ C10 の、置換もしくは非置換の、ヒドロカルビル基であり、そして任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

不飽和化合物が内部オレフィンを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記プロセスが内部付加物を産生する、請求項 1 または 1 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 3】

前記内部付加物が内部アルコールへと転換される請求項 1 2 に記載のプロセス。

【請求項 1 4】

式 (I) による錯体が、カーボン、シリカ、アルミナ、 $MgCl_2$ 、ジルコニア、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(アミノスチレン)、デンドリマー、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される支持体上に固定され、 $R^1 \sim R^7$ の少なくとも一つが支持体と共有結合する官能基を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 5】

不飽和化合物をヒドロシリル化するためのシリルヒドリドが、 $R^{10}_a SiH_{4-a}$ 、 $(RO)_a SiH_{4-a}$ 、 $Q_u T_v T^H_p D_w D^H_x M^H_y M_z$ ならびにそれらの二つもしくはそれ以上の組み合わせから選択され、式中、Q が $SiO_{4/2}$ であり、T が $R^4 SiO_{3/2}$ であり、 T^H が $HSiO_{3/2}$ であり、D が $R^{11}_2 SiO_{2/2}$ であり、 D^H が $R^{11} HSiO_{2/2}$ であり、 M^H が $HR^{11}_2 SiO_{1/2}$ であり、M が $R^{'3} SiO_{1/2}$ であり、R および $R^{'}$ の各々が独立して C 1 ~ C 18 アルキル、C 1 ~ C 18 置換アルキルであり、ここで R^{10} および R^{11} が任意選択で、少なくとも一つのヘテロ原子を含み、a の各々が独立して 1 ~ 3 の値を持ち、p が 0 ~ 20 であり、u が 0 ~ 20 であり、v が 0 ~ 20 であり、w が 0 ~ 1000 であり、x が 0 ~ 1000 であり、y が 0 ~ 20 であり、z が 0 ~ 20 であり、但し $p + x + y$ は 1 ~ 3000 に等しく、そしてシリルヒドリド中のすべての元素の原子価が満たされている、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 6】

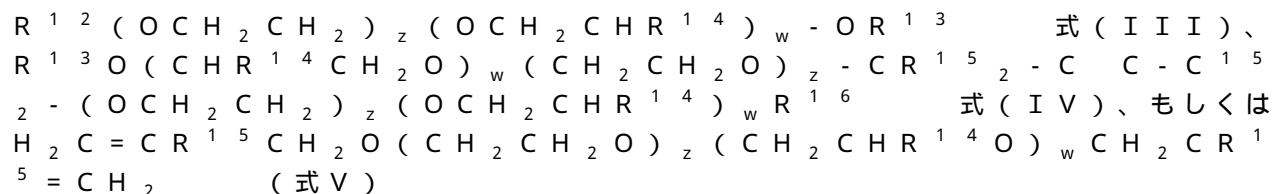
p、u、v、y および z が 0 ~ 10 であり、w および x が 0 ~ 100 であり、ここで $p + x + y$ が 1 ~ 100 に等しい、請求項 1 5 に記載のプロセス。

【請求項 1 7】

不飽和基を含む化合物が、アルキルキャップ化アリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキャップ化アリルもしくはメタリルポリエーテル、末端不飽和アミン、アルキン、C 2 ~ C 40 オレフィン、不飽和アルキルもしくはシクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、不飽和アリールエーテル、アラルケンもしくはアラルキン、不飽和シクロアルカン、内部オレフィン、不飽和酸もしくはエステル、ビニル官能化ポリマーもしくはオリゴマー、アルケニル官能化シラン、アルケニル官能化シリコン、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコンならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 8】

不飽和基を含む化合物が、一般式



を持つポリオキシアルキレンであり、

式中、 R^{12} の各々が、2 ~ 10 個の炭素原子を含む不飽和有機基であり、 R^{13} の各々が独立して、水素、ビニル、もしくは 1 ~ 8 個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基であり、 R^{14} および R^{15} の各々は独立して、一価の炭化水素基であるが、 R^{15} は水素からも選択でき、 R^{16} の各々がビニルもしくは 1 ~ 8 個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基であり、各々の z が 0 ~ 100 であり、そして w の各々が 0 ~ 100 である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 9】

反応が - 40 ~ 200 で実施される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 0】

反応が (i) 不活性雰囲気下で実施されるか、もしくは (i i) ニートで、または、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテルおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される溶媒の存在下で実施される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 1】

式 (I I) が鉄ステアレートまたは酸化鉄である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 2】

ヒドロシリル化産物から錯体もしくはそれらの誘導体を除去することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 3】

(i) シリルヒドリド、不飽和化合物、促進剤および金属錯体を単一の溶液で提供し、(i i) シリルヒドリド、不飽和化合物および促進剤を含む溶液を、金属錯体を含む溶液に対して添加し、または (i i i) (a) 金属錯体および促進剤を含む溶液を提供し、(b) シリルヒドリドおよび不飽和化合物を含む溶液を (a) の溶液に添加することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 4】

(i) 1 0 0 0 : 1 ~ 1 : 1、または (i i) 1 0 : 1 ~ 1 : 1 の促進剤対金属錯体のモル比を持つ、請求項 1 に記載のプロセス。