

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96121520

※ 申請日期： 96.6.14

※IPC 分類：C07F 7/20
7/18

一、發明名稱：(中文/英文)

製備具有降低之鹵化物含量之烷氧基矽烷的方法

METHOD FOR PREPARATION OF ALKOXYSILANES HAVING
REDUCED HALIDE CONTENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商道康寧公司

DOW CORNING CORPORATION

代表人：(中文/英文)

羅傑 E 高伯傑

GOBROGGE, ROGER E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州奧伯市西薩爾茲堡路2200號

2200 W. SALZBURG ROAD, AUBURN, MICHIGAN 48611, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 史帝芬 保羅 福葛森
FERGUSON, STEPHEN PAUL
2. 威廉 夏佛 巴澤
BAJZER, WILLIAM XAVIER
3. 艾曼紐 巴巴湯德 歐當拉米
ODUNLAMI, EMMANUEL BABATUNDE

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年06月20日；60/815,073

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備具有降低之鹵化物含量之烷氧基矽烷的方法。該方法包括以活性碳接觸一種包括烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物。所得烷氧基矽烷更適合作為製備其他化合物之起始中間體及用於電子應用中。

【先前技術】

烷氧基矽烷可藉由許多技術進行商業生產，包括氯矽烷或有機氯矽烷與醇之反應。由於該反應係設計為主要使所有氯矽烷物質反應為烷氧基矽烷，故仍存在殘餘氯化物物質。舉例而言，此殘餘氯化物相對於所產生之烷氧基矽烷重量可在500-1000 ppm氯範圍內。該殘餘氯化物可係未反應之氯矽烷或有機氯化物物質。該等有機氯化物來源可係來自產生有機氯矽烷之直接過程反應或來自氯化氫與烯烴物質(其係有機氯矽烷中之雜質)反應之烷基氯化物。無論氯化物雜質來源如何，烷氧基矽烷之許多應用(例如用作化學中間體及用於電子應用中)均要求殘餘氯化物含量盡可能低。

降低烷氧基矽烷中氯化物含量之各種方法為業內所知。舉例而言，已有人提出使烷氧基矽烷與殘餘鹵化物之混合物與鹼金屬氧化物、鹼金屬氫氧化物或碳酸鹽反應以形成可自該混合物中分離之鹽。類似地，已有人提出使烷氧基矽烷與殘餘鹵化物之混合物與烷基醇及原甲酸酯反應以形成烷氧基矽烷及可予以分離之較低沸點物質。最後，吾人

已知以環氧化合物處理殘餘鹵化物以降低其濃度。

本發明人已發現以活性碳接觸烷氧基矽烷與殘餘鹵化物之混合物可降低鹵化物存在量。

【發明內容】

本發明係關於製備具有降低之鹵化物含量之烷氧基矽烷的方法。該方法包括以活性碳接觸包括以化學式 $R_a H_b Si(OR^1)_{(4-a-b)}$ 表示之烷氧基矽烷與殘餘鹵化物之混合物，其中各R獨立地選自由包括1至約20個碳原子之經取代及未經取代烴基組成之群，各 R^1 獨立地選自由包括1至4碳原子之烴基， $a=0、1、2$ 或3， $b=0、1、2$ 或3且 $a+b=0$ 至3。然後自活性碳分離該烷氧基矽烷。

【實施方式】

本發明係一種製備具有降低的鹵化物含量之烷氧基矽烷的方法，其包括以活性碳接觸包括烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物，隨後自活性碳分離該烷氧基矽烷。

本文中所處理之包括烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物可藉由幾乎任何反應形成。在一實施例中，該混合物係烷氧化反應之結果。在該反應中，鹵代矽烷通常與醇反應以形成烷氧基矽烷及鹵化氫。將鹵化氫自反應中去除後留下包括烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物。該殘餘鹵化物通常以大於約50 ppm之量存在。

在另一實施例中，烷氧基矽烷及殘餘鹵化物係使氮與氯代丙基三乙氧基矽烷反應形成胺基丙基三乙氧基矽烷之結果。其他形成含有殘餘鹵化物之烷氧基矽烷之反應為業內

所知，且所產生物質可藉由本文闡釋之方法予以純化。

本發明所用術語"殘餘鹵化物"係離子及非離子鹵化物之組合。離子鹵化物包括游離鹵化氫及未反應鹵代矽烷。非離子類物質包括有機鹵化物質。吾人相信該等有機鹵化物質係由起始鹵代矽烷中間體帶入烷氧基矽烷製程中之雜質。該等有機鹵化物可能係烷氧基矽烷製程之副產物。典型鹵化物包括氯化物、溴化物及碘化物，其中在工業中以氯化物最為普遍。

用於本發明方法之烷氧基矽烷以化學式 $R_aH_bSi(OR^1)_{(4-a-b)}$ 描述，其中各R獨立地選自由包括1至約20個碳原子之經取代及未經取代烴基組成之群， $a=0、1、2$ 或3且 $b=0、1、2$ 或3且 $a+b=0$ 至3。R可為烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基；烯基，例如乙烯基、烯丙基及己烯基；環烷基，例如環丙基、環丁基、環戊基、二環戊基及環己基；環烯基，例如環丁烯基、環戊烯基及環己烯基；芳香基，例如苯基、甲苯基及萘基。如果基團R為經取代烴基，較佳取代基包括鹵素F、Cl、Br及I；氰基； $--NR_2$ ；O；S；N；及P。因此，經取代烴基之實例包括氯丙基、三氯丙基、甲基丙烯鹽氧基丙基、胺基丙基及諸如此類。

烷氧基矽烷之具體實例包括甲氧基矽烷、乙氧基矽烷及丁氧基矽烷。該等包括但不限於甲基二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、二甲氧基矽烷、第三-丁基三甲氧基矽烷、第三-丁基甲基二甲氧基矽烷、第三-丁基三甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基

矽烷、苯基三乙氧基矽烷、十八烷基乙基二甲氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基乙基二甲氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、2-苯基丙基甲基二甲氧基矽烷、甲基己二烯基二甲氧基矽烷、(氯丙基)三甲氧基矽烷、(氯丙基)三乙氧基矽烷、(氯丙基)二甲基乙氧基矽烷、(3,3,3-三氯丙基)三甲氧基矽烷、雙-(3,3,3-三氯丙基)二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、5-己烯基二甲基甲氧基矽烷、叁-(3,3,3-三氯丙基)甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及胺基丙基三乙氧基矽烷。

如上所討論，至少一部分存在於混合物中之殘餘鹵化物可能係鹵代矽烷與醇反應之副產物，其中該殘餘鹵化物呈鹵代矽烷及鹵化氫之形式。大部分鹵化氫通常可藉由蒸餾分離，然而呈鹵代矽烷形式之殘餘鹵化物因其沸點接近於烷氧基矽烷之沸點而不易於藉由蒸餾分離。該等殘餘鹵化物可包括鹵代矽烷例如二甲基氯甲氧基矽烷、氯丙基二甲基氯矽烷、二甲基氯乙氧基矽烷、苯基甲基甲氧基氯矽烷、二環苯基氯甲氧基矽烷、苯基氯二乙氧基矽烷、環己基甲基氯甲氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物。

吾人希望降低混合物中殘餘鹵化物之量，乃因其在靜置時可使最終產物成為酸性並導致產物發生逆轉、聚合或降解。另一種情況係，鹵化物可對其最終用途(例如，在電

子工業或進一步反應中)具有有害影響。

為自本發明之該混合物中去除殘餘鹵化物，以活性碳接觸該混合物。雖然對本發明並非關鍵，然而據估計活性碳可利用物理吸附過程藉由範德瓦耳斯吸引力將鹵化物拉出溶液並到達其表面。而且，鹵化物可被吸引至碳上之鹼性位點。無論機制如何，碳均會結合鹵化物從而其可從混合物中去除而不對烷氧基矽烷產生不良影響。

活性碳可有許多來源。該等來源係基於設計規範選擇，乃因不同原料來源將產生不同特性之活性碳。一些較常見之原料來源包括木材、鋸屑、褐煤、泥炭、煤、椰子殼、及石油殘渣(例如，煙煤)。選擇碳類型時之重要特徵包括孔結構、粒徑、總表面積及粒子間之空隙空間。通常，具有較高表面積之較小粒子性能更好。

選定來源後，對其加以製備以供使用。該等製法常包括脫水、碳化及/或活化。脫水及碳化包括通常於無氧或真空條件下緩慢加熱該來源。諸如氯化鋅或磷酸等化學品可用來加快該等製程。碳之活化需暴露於其他化學品或其他氧化劑例如氣體混合物中。

吸附效率隨時間而降低且最後活性碳將需要替換或重新活化。在一實施例中，可藉由以甲醇處理及/或洗滌來至少部分地重新活化碳床。

藉由標準方法將包括烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物與活性碳接觸。在一種此類方法中，混合物僅流經活性碳填充床。混合物接觸活性碳之滯留時間並非關鍵且可介於

例如為1分鐘至4天。在一實施例中，在表觀速度為約1 GPM/ft²時，滯留時間為5至120分鐘。若需要，此可藉助諸如烴類、醇類及諸如此類溶劑實施。由於醇類往往能提高活性碳之吸附能力，故其亦可用。

在另一接觸方法中，烷氧基矽烷及殘餘鹵化物可簡單地與活性碳相混合一段足夠長時間以使活性碳結合鹵化物，隨後藉由例如過濾自碳中分離該混合物。端視條件而定，此可能為幾分鐘至幾天。若需要，此亦可藉助諸如烴類、醇類及諸如此類溶劑實施。

活性碳於接觸步驟中之溫度可自低溫改變至高溫。另一種情況係，活性碳係在下述溫度範圍內：從-50℃至250℃；從-20℃至120℃；從20℃至120℃；從80℃至120℃；或從95℃至更高。

碳可催化一定氣體釋放，尤其對具有矽鍵結氫取代基的烷氧基矽烷。保持背壓可幫助將大部分氫氣保留於溶液中。此又可有助於最小化流經床之不均勻速率，該不均勻速率可導致床效率降低及氯化物過早漏過。

除了去除殘餘鹵化物外，填充床亦可去除其他雜質。舉例而言，人們發現殘餘鉻亦可被吸附於活性碳中。由於已知鉻為一種再分配及醇解觸媒，故所得矽烷亦更穩定。

所得矽烷具有降低水平之鹵化物。舉例而言，在其中氯矽烷係用甲醇水解之方法中，殘餘氯化物可降低至低於50 ppm之水平，或者低於25 ppm之水平，及或者低於10 ppm之水平。

應理解，活性碳處理可與降低鹵化物含量之習用方法共同使用。舉例而言，含有殘餘鹵化物之烷氧基矽烷亦可以鹼金屬氧化物、鹼金屬氫氧化物、碳酸鹽或原甲酸酯處理。

由於具有低鹵化物含量，故所得烷氧基矽烷適合作為製備其他化合物之起始中間體或用於電子應用中。

實例

本發明包括下列實例以闡述本發明之較佳實施例。熟習此項技術者應瞭解，下列實例中揭示的技術代表本發明之發明者發現可良好用於本發明實踐之技術，且因此可認為該等技術構成本發明實踐之較佳模式。然而，熟習此項技術者藉助於本揭示內容應瞭解，在所揭示具體實施例中可實施多種改變且仍可獲得相似或類似結果，此並不背離本發明之精神及範圍。所有百分比係以重量%。

實例1-粗甲基二甲氧基矽烷溶液

在環境溫度下將30.08克粗甲基二甲氧基矽烷與0.5278克以煙煤為主之活性碳粉之混合物振搖約24小時。該粗甲基二甲氧基矽烷含有0.67重量%甲醇、91.50%甲基二甲氧基矽烷、6.38%甲基三甲氧基矽烷且剩餘部分為其他高沸點副產物。該粗甲基二甲氧基矽烷混合物具有起始濃度為206.1 ppm之水解氯化物。振搖後過濾該混合物。最終樣品含有25.7 ppm之水解氯化物。

實例2-甲基二甲氧基矽烷

在環境溫度下將30克甲基二甲氧基矽烷與1.8837克以煙

煤為主之活性碳粉之混合物振搖約24小時。在使用之前，已在100°C下之烘爐中將碳乾燥24小時。該甲基二甲氧基矽烷已蒸餾至100%純淨(如藉由GC所測定)，然而其含有81 ppm之氯化物。振搖後過濾並分析該樣品。最終樣品含有53 ppm水解氯化物。

實例3-氯丙基二甲基乙氧基矽烷溶液

在環境溫度下將60.05克氯丙基二甲基乙氧基矽烷溶液及0.5946克椰子碳粉之混合物振搖約26小時。氯丙基二甲基乙氧基矽烷溶液含有2.71重量%乙醇、54.50%氯丙基二甲基乙氧基矽烷且剩餘部分主要係氯丙基二甲基氯矽烷(如藉由GC所測定)。對起始氯丙基二甲基乙氧基矽烷溶液之滴定表明其含有91,150 ppm可水解氯化物。振搖後過濾該樣品。最終樣品含有1,730 ppm可水解氯化物。

實例4-乙烯基三甲氧基矽烷

以約0.8克/分鐘之速率將乙烯基三甲氧基矽烷泵送通過7.6203克椰子碳固定床。裝載入床中後於使用前將該碳於100°C及-27.5" Hg下乾燥約4小時。然後冷卻該床並以氮氣吹掃。然後以23.4克乙烯基三甲氧基矽烷填充並施以超過16小時之浸泡。該乙烯基三甲氧基矽烷進料混合物含有0.23重量%甲醇(如藉由GC所測定)及3.21 ppm可水解氯化物(如藉由硝酸銀電勢滴定法測定)。最終溶液以相同方式分析。收集到387.3克最終溶液且該溶液之分析結果為0.86 ppm可水解氯化物。

實例5-粗甲基二甲氧基矽烷溶液

以約 2.1 克/分鐘之速率將粗甲基二甲氧基矽烷(93.4%純，含有 0.52% 甲醇)泵送通過 24.3246 克經重新活化之椰子碳固定床。在裝載入床之前，該碳於 150°C 下乾燥過夜。在該床裝載碳之後於使用之前以氮氣吹掃過夜。然後其以 35.3 克粗甲基二甲氧基矽烷填充並施以超過 52 小時之浸泡。該甲基二甲氧基矽烷進料混合物含有 25.3 ppm 可水解氯化物(如藉由硝酸銀電勢滴定法所測定)。超過 17 小時連續進給甲基二甲氧基溶液後，收集自該床流出之樣品，且分析結果係 7.3 ppm 可水解氯化物。床經氯化物飽和後排幹液體、以氮氣吹掃乾燥過夜、且隨後於環境溫度下以甲醇沖洗以去除所吸附之氯化物。但是於沖洗之前，該床以甲醇填充並施以約 43 小時之浸泡。總共有 2,609 克甲醇經過該床實施沖洗。然後以氮氣流將該碳乾燥 8 小時。隨之，使用含有 0.53 重量% 甲醇(藉由 GC 測定)及 30 ppm 可水解氯化物之粗甲基二甲氧基矽烷溶液(92.6% 純)填充該床且對其施以 42 小時浸泡。然後開始以約 2.5 克/分鐘之速率持續使該溶液流動。流動開始 2 小時後，該床流出物中之可水解氯化物水平使用硝酸銀電勢滴定法量測為 5.7 ppm。

實例 -6

於 100°C 床溫下將 98.72% 乙烯基三甲氧基矽烷與 0.89% 甲醇之粗混合物泵送通過椰子活性碳固定床，其於使用前已經乾燥並以熱氮氣吹掃。該乙烯基三甲氧基矽烷進料混合物含有 0.95 ppm 可水解氯化物(如藉由硝酸銀電勢滴定法所

測定)。當該粗混合物流經碳床後收集樣品並使用硝酸銀電勢滴定法量測可水解氯化物水平為 0.13 ppm。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種降低烷氧基矽烷中殘餘鹵化物含量之方法。該方法包括以活性碳接觸該具有殘餘鹵化物含量之烷氧基矽烷，隨後分離該烷氧基矽烷。所得物質係用作製備其他化合物之中間體並用於電子應用中。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a method for lowering the residual halide content in alkoxysilanes. The method comprises contacting the alkoxysilane having residual halide content with activated carbon followed by separation of the alkoxysilane. The resultant materials are useful as intermediates for the preparation of other chemical compounds and for use in electronics applications.

十、申請專利範圍：

1. 一種製備具有降低之鹵化物含量之烷氧基矽烷的方法，其包括：

(a)以活性碳接觸包括以化學式 $R_a H_b Si(OR^1)_{(4-a-b)}$ 表示之烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物，其中各R獨立地選自由包括1至約20個碳原子之經取代及未經取代烴基組成之群，各 R^1 獨立地選自包括1至4個碳原子之烴基， $a=0、1、2$ 或3， $b=0、1、2$ 或3且 $a+b=0$ 至3；及

(b)自該活性碳分離該烷氧基矽烷。

2. 如請求項1之方法，其中該烷氧基矽烷係甲基二甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、及氯丙基二甲基乙氧基矽烷。
3. 如請求項1之方法，其中該活性碳係自椰子殼或煙煤獲得。
4. 如請求項1之方法，其中藉由使該混合物通過該活性碳之填充床而使該包括該烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物與該活性碳接觸。
5. 如請求項1之方法，其中藉由使該混合物與該活性碳相混合而使該包括該烷氧基矽烷及殘餘鹵化物之混合物與該活性碳相接觸，隨後藉由過濾自該混合物中分離該活性碳。
6. 如請求項1之方法，其中該所得烷氧基矽烷具有少於10 ppm之鹵化物含量。
7. 如請求項1之方法，其中該活性碳係處於自 $-50^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 之溫度下。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)