

【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 28 年 7 月 7 日 (2016.7.7)

【公表番号】特表 2015-530365 (P2015-530365A)

【公表日】平成 27 年 10 月 15 日 (2015.10.15)

【年通号数】公開・登録公報 2015-064

【出願番号】特願 2015-523457 (P2015-523457)

【国際特許分類】

C 07 F 7/12 (2006.01)

C 01 B 33/107 (2006.01)

【F I】

C 07 F 7/12 F

C 01 B 33/107 Z

【誤訳訂正書】

【提出日】平成 28 年 5 月 16 日 (2016.5.16)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相において反応器中で、

・ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、又はハロゲン化アリルの群から選択されるハロゲン化アルケニルと、

・モノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランの群から選択されるハロゲン化シランとの反応による、

アルケニルハロゲンシランの製造方法であって、

前記反応器は、

・管の端部に導入部 (2) と、もう一方の管の端部に排出部 (3) とを備える反応管 (1)、及び

・反応管 (1) の長手方向において相互に隔てられ、かつ反応管 (1) に開口する複数の気体供給箇所 (5) を有する気体導入装置 (4)

を有し、

モノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランは、導入部 (2) を通じて反応管 (1) に導かれ、排出部 (3) の方向に反応管 (1) を貫流し、

ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、又はハロゲン化アリルが、区間ごとに気体供給箇所 (5) を通じて、反応管 (1) の内部にある気体流へと導かれる、

前記製造方法。

【請求項 2】

前記ハロゲン化アルケニルとして、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、塩化アリル、又は臭化アリルを使用し、かつ、

前記ハロゲンシランとして、ジクロロシラン若しくはトリクロロシラン、又はジプロモシラン若しくはトリプロモシランを使用する

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン化アルケニルとして、塩化ビニル又は塩化アリルを使用し、かつ前記ハロゲンシランとして、トリクロロシランを使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の製

造方法。

【請求項 4】

導入部(2)にモノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランのみを供給し、その一方で反応管(1)の長さにならって分配された複数の箇所ではハロゲン化アルケニルを、反応管(1)の内部に貫流する気体混合物に供給することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記ハロゲン化アルケニルが、気体導入装置(4)を通じて、管型反応器の中央へと、2～10個の気体供給箇所(5)によって供給され、第一の気体供給箇所(5)と、導入部(2)との距離は、20mm～1000mmであることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

2つの気体供給箇所(5)の間の距離が、100mm～2000mmであり、気体供給箇所(5)が、等距離で配置されていることを特徴とする、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

気体導入装置(4)が、気体供給箇所(5)におけるハロゲン化アルケニルの流量を変えることができる手段を備えていることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

ハロゲン化アルケニルの流量を、異なる気体供給箇所(5)の間で均一に分配するか、又は

ハロゲン化アルケニルの流量を、異なる気体供給箇所(5)の間で任意に変え、

気体供給箇所(5)1つあたりの最小量として、ハロゲン化アルケニル/($n \times 5$)という流量を選択し、

気体供給箇所(5)1つあたりの最大量として、ハロゲン化アルケニル/($n \times 1/2$)という流量を選択し、

上記式中で n は、反応器における気体供給箇所(5)の総数を表すが、ただし、 n は 2 以上である

ことを特徴とする、請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

モノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランの、ハロゲン化アルケニルに対する使用量比が、 $1.0 \sim 10 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 10】

反応管(1)の生成物側の端部において、熱い反応混合物を、液状の粗製生成物で急冷することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

反応管(1)の内部における温度が、 $400 \sim 700$ °Cであることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 12】

反応管(1)の内部における圧力が、絶対圧で $1.0 \sim 2.0 \text{ bar}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 13】

気体供給箇所(5)におけるハロゲン化アルケニルの部分流量をそれぞれ、温度制御系によって制御することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 14】

反応器における反応混合物の滞留時間が、最初の気体供給箇所(5)から排出部(3)までで、 $0.5 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 秒}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0003

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 0 3 】

アルケニルハロゲンシラン、例えばビニルトリクロロシラン（ I I I ）、特に、化合物（ I I I ）からエステル化反応により製造されるビニルトリアルコキシシランの群は、オルガノシラン化学において、重要な工業的中間生成物又は最終生成物である。これらは例えば、プラスチック（例えば P V C、P P、及び P E ）における架橋剤として用いられる。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 1 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 1 5 】

本発明は、気相において反応器中で、
・ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、又はハロゲン化アリルの群から選択されるハロゲン化アルケニルと、
・モノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランの群から選択されるハロゲン化シランとの反応による、
アルケニルハロゲンシランの製造方法に関し、

前記反応器は、

・管の端部に導入部（ 2 ）と、もう一方の管の端部に排出部（ 3 ）とを備える反応管（ 1 ）
）、及び
・反応管（ 1 ）の長手方向において相互に隔てられ、かつ反応管（ 1 ）に開口する複数の気体供給箇所（ 5 ）を有する気体導入装置（ 4 ）
を有し、

モノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランは、導入部（ 2 ）を通じて反応管（ 1 ）に導かれ、排出部（ 3 ）の方向に反応管（ 1 ）を貫流し、

ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、又はハロゲン化アリルが、区間ごとに気体供給箇所（ 5 ）を通じて、反応管（ 1 ）の内部にある気体流へと導かれる。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 2 4 】

本発明による反応器では、ハロゲン化アルケニルを複数の気体供給箇所（ 5 ）によって、貫流させるモノハロゲンシラン、ジハロゲンシラン、又はトリハロゲンシランの気体流へと供給する。気体供給箇所（ 5 ）は、反応管（ 1 ）の長手方向に間隔を空けて配置されており、反応管（ 1 ）へと気体を区間ごとに導入する。気体供給箇所（ 5 ）は好ましくは、反応管（ 1 ）の中央に開口しており、これによって、導入された気体は反応管（ 1 ）の長手方向の場所で、区間ごとに導入される。しかしながらまた、1つ又は複数の気体供給箇所（ 5 ）が、反応管（ 1 ）の長手方向の場所で、中央に開口していない変法も可能である。この反応器は逆混合が少なく、反応は反応器の壁から遠くに保たれており、これにより副反応生成物の形成が減少する。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 2 5 】

さらに、このように反応を実施することにより（ハロゲン化アルケニルの流量を、反応器における複数の供給箇所分配到することにより）、反応器における温度プロファイルが最適となり、これによって目的生成物であるアルケニルハロゲンシランの選択性と空時収率が、特に有利に向上可能である。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 3 9

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 3 9 】

反応の経過は、添加する反応体の量によって制御できる。好ましくは、ハロゲン化アルケニルの分量を、供給箇所₅で制御して調整する。この制御は温度制御系によって、気体供給箇所（5）で行うことができる。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 4 2

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 4 2 】

本発明による反応器は、少なくとも以下の要素 A) ~ D) を有することを特徴とする：

A) 以下の B) ~ D) を有する反応管（1）；

B) 管の一方の側にある導入部（2）、

C) 管のもう一方の側にある排出部（3）、及び

D) 反応管（1）の長手方向において相互に隔てられ、かつ反応管（1）に開口する複数の気体供給箇所（5）を有する、気体導入装置（4）。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 4 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 4 3 】

反応管（1）に開口する気体供給部（5）を通じて反応体を区間ごとに注入することにより、区間ごとに反応実施につながるため、本発明による反応器はまた、「仕切り型反応器」とも呼ばれることがある。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 4 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 4 4 】

反応管（1）の材質、また気体導入装置（4）の材質は耐高温性である。こうした材料に含まれるのは例えば、鉄含有合金であり、例えば鉄の他に合金成分として、クロム、ニッケル、及び / 又はチタン、及び / 又はモリブデンを含有する耐スケール性の鋼である。

【誤訳訂正 10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 4 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 4 6 】

反応器の加熱、すなわち外部反応管（１）の加熱は、様々な方法で行うことができる。頻繁に使用されるのは、反応管（１）の外部表面を直接、電気により加熱することである。加熱の別の形態は、外部の管を中間媒体（例えば液状の鉛）により加熱することである。またガスの炎又は赤外線照射によって、外部管を加熱することもできる。反応器加熱の種類は、反応器断面積あたり達成可能な変換率に対して、実質的に影響を与えることはない。

【誤訳訂正 1 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 0】

図１には、本発明による方法、又は本発明による反応器が記載されている。反応管（１）が示されており、この反応管には左側に、反応体（７）（例えばトリクロロシラン）のための導入部（２）が設けられている。導入部（２）に続いて、予熱帯域（６）が存在し、ここで反応体（７）が、必要な反応温度に加熱される。反応管（１）には、複数の気体供給箇所（５）が開口しており、これらの気体供給箇所は、気体導入装置（４）から供給を受ける。ここでこれらの気体供給箇所（５）の開口部は、それぞれ管断面の中央にある。気体供給箇所（５）を通じて、区間ごとにさらなる反応体（１１）（例えば塩化ビニル）が、反応管（１）の内部に存在する反応混合物に注入される。反応管（１）は、反応混合物のための排出部（３）を有する右側で終わる。この排出部（３）は、冷却された生成物（９）のための受け器（８）に開口している。生成物（９）の一部は、導管（１０）を介してポンプ（１２）の作用によって、排出部（３）の近くに返送され、そこに存在する反応混合物に注入される。これにより、反応混合物の急速な冷却と、冷却された生成物（９）の形成につながる。この生成物は排出部（３）を介して、受け器（８）へと導かれる。

【誤訳訂正 1 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 4】

この反応は、塩化ビニルを熱いトリクロロシラン流に区間ごとに供給する上記仕切り型反応器において、連続的に行った。

【誤訳訂正 1 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 5】

この反応器は基本的に、逆混合が少ない管型反応器と考えられる。塩化ビニル流を複数の供給箇所に分配することにより、反応器における温度制御を最適にすることができた。反応器の端部には、熱い反応気体を液状の粗製生成物で急冷する急冷部があり、これによって四塩化ケイ素（Ⅴ）への後続の反応が、十分に抑制された。

【誤訳訂正 1 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 6】

この例では、トリクロロシランを 650 kg/h 、反応器の入口に 400 で供給した。反応器の第一の部分では、トリクロロシラン流をさらに加熱して、約 550 にした。熱いトリクロロシラン流に、 $z = 800 \text{ mm}$ (反応器の左側縁部から測定した間隔) で、最初の塩化ビニルの部分量 (25 kg/h) を供給した。塩化ビニル供給はさらに三カ所で、 1000 mm の間隔で行い、それぞれ塩化ビニルを 25 kg/h 供給した。四つ目の最後の供給箇所の後方 1000 mm のところで、熱い反応気体を液状の粗製生成物で約 40 に急冷した。塩化ビニルの反応率は 86% 、選択性は 95% だった。

【誤訳訂正 15】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0057

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0057】

使用した反応器は、直径が 200 mm 、長さが 6000 mm である。反応器の出口で、以下のような反応混合物の質量流量が得られた：

- ・塩化ビニル = 14.0 kg/h ・トリクロロシラン = 447.9 kg/h
- ・ビニルトリクロロシラン = 211.1 kg/h ・塩化水素 = 47.6 kg/h
- ・四塩化ケイ素 = 17.4 kg/h ・高沸点成分 / さらになる副成分 = 11.8 kg/h

こうしてこの反応器は、一カ月当たりの生産能力がビニルトリクロロシラン 152 t であり、空時収率が $1,120 \text{ kg/(m}^3 \times \text{h)}$ であった。前述の比較例で従来型の反応器を用いた場合よりも高い空時収率が得られ、使用した仕切り型反応器のビニルトリクロロシラン選択性も 95% と、比較例の選択性よりも高かった。ビニルトリクロロシランの高い選択性は、副生成物の四塩化ケイ素と高沸点成分、及び / 又はその他の副成分の割合が少ししか生じないことによって達成された。

【誤訳訂正 16】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0058

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0058】

本発明による方法及び本発明による反応器「仕切り型反応器」の利点として、目的生成物のビニルトリクロロシランに関して、選択性と空時収率の向上が確認できる。なぜならば、壁面反応は、トリクロロシラン流によって覆うことにより、適切に防止されるからである。さらにこの反応器は、逆混合が少ないことを特徴とし、これによって、観察される反応系において、副生成物（例えば四塩化ケイ素、スス、及び 1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン）の形成が少なくなる。さらに、塩化ビニルを区間ごとに供給することによって、最適な温度プロファイルが調整され、これによって特に、四塩化ケイ素 (V) への副反応 (2) が最小化される。

【誤訳訂正 17】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0059

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0059】

こうしてトリクロロシランとの隣接により、壁面反応は十分に防止され、ススの形成が最小化され、反応器の洗浄措置のためのインターバルが長くなる。本発明により使用する仕切り型反応器は、逆混合が少ないため、明らかに向上した塩化ビニルの変換率、及び塩化ビニル処理量で稼働させることができる。これによって、ビニルトリクロロシランの空時収率が、従来使用されていた反応器に比べて上昇する。塩化ビニル供給箇所数を最適化することにより、また塩化ビニルの供給量を最適化することにより、ビニルトリクロロ

シランの選択性が最大になるように、温度プロファイルを最適化できる。理想的には、塩化ビニルの部分流量を供給箇所において、温度制御系によって制御する。さらに、塩化ビニルの供給箇所は好適には、 90° の湾曲部を備えており、これによって塩化ビニルを流れ方向に入れる。