

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-522738

(P2012-522738A)

(43) 公表日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18 G	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07F 7/18 X	4H049
	C07F 7/18 Y	
	C07B 61/00 300	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-502564 (P2012-502564)	(71) 出願人	390008969
(86) (22) 出願日	平成22年3月19日 (2010. 3. 19)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成23年10月3日 (2011. 10. 3)		Wacker Chemie AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/053582		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスーザイデループラッツ 4
(87) 国際公開番号	W02010/112350		Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen, Germany
(87) 国際公開日	平成22年10月7日 (2010. 10. 7)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102009002075.6		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成21年4月1日 (2009. 4. 1)	(74) 代理人	100112793
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 高橋 佳大
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素オキシケイ素化合物の製造方法

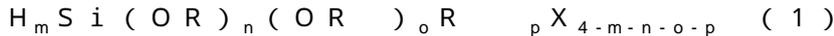
(57) 【要約】

本発明の対象は、一般式(1) $H_m Si(O R)_n(O R)_o R_p X_{4-m-n-o-p}$ の少なくとも1種の単位を有する、炭化水素オキシ基を有するケイ素化合物(A)を、一般式(2) $H_{m+n} Si(O R)_o R_p X_{4-m-n-o-p}$ の少なくとも1種の単位を有するケイ素化合物(B)と、一般式(3) ROHのアルコールとの、担体材料に結合されたNi、Pd、Ptから選択される金属である触媒(K)の存在での反応により製造する方法であり、その際に形成される基OR 1molあたり多くとも1リットルの溶剤が使用され、かつ上記式中、R、R、R、X、m、n、o及びpは請求項1に示した意味を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)



で示される少なくとも 1 種の単位を有する炭化水素オキシ基を有するケイ素化合物 (A) の製造方法であって、一般式 (2)



で示される少なくとも 1 種の単位を有するケイ素化合物 (B) を、一般式 (3)



で示されるアルコールと、

10

担体材料に結合された Ni、Pd、Pt から選択される金属である触媒 (K) の存在で反応させ、その際に、形成される基 OR 1 mol あたり多くとも 1 リットルの溶剤が使用され、かつ上記式中、

R は、非置換又は OH 基、ハロゲン原子、シリル基、シロキシ基、-CN、-COOR¹、-OCOOR²、-CONR³R⁴、-OCONR⁵R⁶、-NR⁷CONR⁸R⁹、-SO₂-R¹⁰、-OSO₂-R¹¹、-OP(OR¹²)(OR¹³)により置換された、炭素原子 1 ~ 18 個を有する一価の炭化水素基を表し、その際に前記炭素鎖は、隣接していない - (CO) -、-O-、-S- 又は -NR¹⁴- 基により中断されていてよく；

R¹、R² はそれぞれ、非置換又はハロゲン原子、シリル基、シロキシ基、-CN、-COOR¹、-OCOOR²、-CONR³R⁴、-OCONR⁵R⁶、-NR⁷CONR⁸R⁹、-SO₂-R¹⁰、-OSO₂-R¹¹、-OP(OR¹²)(OR¹³)により置換された、炭素原子 1 ~ 18 個を有する一価の炭化水素基を表し、その際に前記炭素鎖は、隣接していない - (CO) -、-O-、-S- 又は -NR¹⁴- 基により中断されていてよく；

20

R¹ ~ R¹⁴ はそれぞれ、ハロゲン原子により置換されていてよい炭素原子 1 ~ 18 個を有する一価の炭化水素基を表し、

X は、化学結合を表し、前記結合を介してケイ素原子を有する基が結合されており、

m は、0、1、2 又は 3 の値を表し、

n は、1、2 又は 3 の値を表し、

m + n は、1、2 又は 3 の値を表し、

o は、0、1、2 又は 3 の値を表し、

30

p は、0、1、2 又は 3 の値を表し、かつ

m + n + o + p は、1、2、3 又は 4 の値を表す、炭化水素オキシ基を有するケイ素化合物 (A) の製造方法。

【請求項 2】

炭化水素基 R が炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ付加的な OH 基を有しない、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

化学結合 X を介して結合した基が、ケイ素化合物 (A) の場合に一般式 (1) の 1 種又はそれ以上の単位もしくはケイ素化合物 (B) の場合に一般式 (2) の 1 種又はそれ以上の単位を有する多価の炭化水素基 R^Cである、請求項 1 又は 2 記載の方法。

40

【請求項 4】

化学結合 X を介して結合した基が、Si - C 結合を介して結合したケイ素原子を有する一価又は多価の炭化水素基 R^{CSi}である、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 5】

化学結合 X を介して結合した基が、Si - Si 結合を介して結合したケイ素原子を有する一価又は多価の (ポリ) シラン基 R^{Si}である、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 6】

化学結合 X を介して結合した基が、Si - O - Si 結合を介して結合したケイ素原子を有する一価又は多価の (ポリ) シロキサン基 R^{OSi}である、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 7】

50

一般式 (12) ~ (15)

$(RO)_h - SiR_{4-h}$ (12)、

$RO - [SiR_2 - O]_z - R$ (13)、

$[RO - SiR_2 - O]_y Si - R_{4-y}$ (14)、

$[R^V R_2 Si O_{1/2}]_a [(R\{O - CH_2 CH(R^V)\}_r O) R Si O_{2/2}]_k [$

$Si R_2 O_{2/2}]_l [Si H R O_{2/2}]_m$ (15)

から選択されるケイ素化合物(A)が製造され、上記式中、

R^I は、水素原子又はメチル基を表し、

R^V は、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基又はフェニル基を表し、

hは、1又は2の値を表し、

zは、1~20の値を表し、

yは、1、2、3又は4の値を表し、

aは、0~2の値を表し、

rは、0~20の値を表し、

kは、1~20の値を表し、

lは、0~200の値を表し、

mは、0~100の値を表し、かつ

$a + k + l + m$ は、少なくとも4の値を表し、かつ

R及びRは前記の意味を有する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項8】

触媒-担体材料が SiO_2 、 Al_2O_3 、礬土、活性炭、ゼオライト及び有機樹脂から選択される、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

-10 ~ +200の温度である、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

バッチ操作、セミバッチ操作又は連続操作で実施する、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、担体材料上の金属触媒の存在での SiH -ケイ素化合物とアルコールとの反応による炭化水素オキシケイ素化合物の製造方法に関する。

【0002】

技術水準からは、アルコキシシロキサンが多様な製造方法が知られている。

【0003】

例えば、特開平(JP-A)09-040681号公報によれば、カチオン交換樹脂の存在でのアルコキシシランの加水分解は、ケイ素原子2~5個を有するアルコキシシロキサンの混合物をもたらす。

酸の存在での線状又は環状のシロキサンとジアルコキシシランとの平衡化による、ジアルコキシオリゴシロキサンへの経路は、例えば特開平(JP-A)09-012720号公報に記載されている。

1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンへの、対応する、ジクロロジシロキサンから出発してアンモノリシス、加水分解、メタノールとのエステル化を経る費用のかかる経路は、特開平(JP-A)08-325277号公報に記載されている。

前記の方法は、シロキサンの混合物が得られ、これらから一定の化合物、特にそれぞれのジシロキサンが、費用をかけて不経済に単離されなければならないという欠点を有する。

【0004】

原子価の全て又は一部がアルコキシ基により占められているシラン及びシロキサンは、塩基性、酸性又は金属含有の触媒の存在での対応する SiH -化合物とアルコールとの反応により水素の遊離下に製造されうる。その際に、 Si に結合した水素原子は、それぞれ

10

20

30

40

50

のアルコールのアルコキシ基と、ガス状水素の遊離下に交換される。前記触媒の中には、所望の Si H - 交換反応を促進するだけでなく、シロキサン骨格の平衡化又は転位のような望ましくない副反応も引き起こす代表例が存在する。これらの強塩基性（例えば金属アルコラート）又は酸性の触媒は、特に塩基不相溶性もしくは酸不相溶性の官能基の存在の場合の目的に合った反応に適していないので、選択反応を可能にする代案が探索された。

【 0 0 0 5 】

そのような方法の1つの選択肢は、次の明細書に例示的に示されている：

米国特許(US)第2967171号明細書には、Si H - シラン及びSi H - シロキサンとアルコールとの脱水素縮合(Dehydrokondensation)による、Siに結合したHとアルコキシ基との交換が記載されている。触媒としてヘキサクロロ白金酸が利用される、なぜなら、飽和系のみが使用されることができ、かつ目的生成物への塩化物イオンもしくは塩素含有化合物の連行は排除できないからである。

10

【 0 0 0 6 】

白金化合物及び有機酸の組合せが、欧州特許出願公開(EP-A)第475440号明細書においてはSi H - シロキサンと少なくとも4個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとの脱水素縮合用の触媒として利用される。目的生成物への有機酸の連行は排除されることができない。

【 0 0 0 7 】

独国特許出願公開(DE-A)第1248048号明細書には、触媒としてのヒドロキシルアミンの使用が記載されている。しかしまたここでも、目的生成物への有機成分の連行の危険が示されている。

20

【 0 0 0 8 】

Si H 単位とアルコールとの脱水素縮合用の触媒系は欧州特許(EP)第1627892号明細書に記載されている。これは、ホウ素化合物（例えばトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）及び相乗作用する金属塩少なくとも1種の混合物である。目的生成物への金属化合物又は含ホウ素化合物の痕跡物の連行はそれゆえ排除できず、その結果、この経路は特に半導体純度のアルコキシシロキサンの製造に適していない。

【 0 0 0 9 】

ポリグリコールアルコールとポリ（メチル水素）シロキサンとの脱水素カップリングは、Zhang, Ruzhi; Zhang, Zhengcheng; Amine, Khalil; West, Robert (Organosilicon Research Center, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI, 53706, USA) Silicon Chemistry (2005), 2(5/6), 271-277)によれば、Rh (PRh₃)₃Cl₃及びPd₂(dba)₃を用いて、分枝を形成することなく触媒されることができる。

30

【 0 0 1 0 】

水素化亜鉛は、H. MimounによりJournal of Organic Chemistry (1999), 64(7), 2582-2589に、とりわけアルデヒド、ケトン及びエステルのヒドロシリル化用の触媒として記載されており、しかしまたアルコールの脱水素シリル化に使用されることができる。NaBH₄及び亜鉛カルボキシラートからの水素化亜鉛の製造及びそれらの取り扱い、費用がかかり、かつ安全工学的に要求が厳しい。

40

【 0 0 1 1 】

前記の全ての方法は、目的生成物の単離の際に目的生成物への（助）触媒痕跡物の連行が行われるという欠点を有し、その結果、これらの方法から入手可能な生成物は、不純物が妨害する用途における、例えば半導体分野におけるCVD前駆物質としての使用のために、制約されてのみ適している。部分的には、前記触媒は、購入により入手可能ではなく、かつ費用をかけてより高価に合成されなければならない。前記プロセスにおける再循環性又は再利用性はたいてい不可能である。

【 0 0 1 2 】

L.H.Sommer及びJ.E.Lyons (Journal of the American Chemical Society 91, 7061 (1969)) は、一部が担体材料上に固定された不均一系触媒（例えば活性炭上のパラジウム、

50

ルテニウム及びロジウム)での光学活性なシランとアルコールとの脱水素縮合を記載する。それらの反応を、しかしながら彼らは専ら無極性溶剤の存在で実施した、それというのも、彼らが極性溶剤により当該の触媒の表面が被毒されるという指摘をしたからである。

【0013】

これらの欠点が生じず、かつできるだけ購入により入手可能な単純な触媒を用いて反応可能である方法を見出すという課題が存在していた。

【0014】

本発明の対象は、一般式(1)



で示される少なくとも1種の単位を有する、炭化水素オキシ基を有するケイ素化合物(A)

を、



で示される少なくとも1種の単位を有するケイ素化合物(B)を、一般式(3)



で示されるアルコールと、担体材料に結合されたNi、Pd、Ptから選択される金属である触媒(K)の存在で反応させることによって、

製造する方法であり、その際に形成される基OR 1molあたり多くとも1リットルの溶剤が使用され、かつ上記式中、

Rは、炭素原子1~18個を有する一価の炭化水素基を表し、前記基はOH基、ハロゲン原子、シリル基、シロキシ基、-CN、-COOR¹、-OCOOR²、-CONR³R⁴、-OCONR⁵R⁶、-NR⁷CONR⁸R⁹、-SO₂-R¹⁰、-OSO₂-R¹¹、-OP(OR¹²)(OR¹³)により置換されていてよく、その際に前記炭素鎖は隣接していない-(CO)-、-O-、-S-又は-NR¹⁴-基により中断されていてよい；

R¹、R²はそれぞれ、炭素原子1~18個を有する一価の炭化水素基を表し、前記基はハロゲン原子、シリル基、シロキシ基、-CN、-COOR¹、-OCOOR²、-CONR³R⁴、-OCONR⁵R⁶、-NR⁷CONR⁸R⁹、-SO₂-R¹⁰、-OSO₂-R¹¹、-OP(OR¹²)(OR¹³)により置換されていてよく、その際に前記炭素鎖は隣接していない-(CO)-、-O-、-S-又は-NR¹⁴-基により中断されていてよい；

R¹~R¹⁴はそれぞれ、炭素原子1~18個を有する一価の炭化水素基を表し、前記基はハロゲン原子により置換されていてよく、

Xは、化学結合を表し、前記結合を介してケイ素原子を有する基が結合されており、

mは0、1、2又は3の値を表し、

nは1、2又は3の値を表し、

m+nは1、2又は3の値を表し、

oは0、1、2又は3の値を表し、

pは0、1、2又は3の値を表し、かつ

m+n+o+pは1、2、3又は4の値を表す。

【0015】

意外なことに、担体材料上のNi、Pd、Ptの存在でのSiH化合物とアルコールとの反応が、完全な不在までの本質的により少ない割合の無極性溶剤で、温和な条件ですら迅速かつ自発的に進行し、かつ水素脱離下に定量的に相応するアルコキシシロキサン(アルコキシシラン)をもたらす、かつそれにより経済性が空時収率の増加により改善されることが見出された。本発明による方法のさらなる利点は、不溶性の不均一系触媒が容易にかつ完全にろ過、沈降、遠心分離によるか又は場合により目的生成物の留去により分離され、かつ必要に応じて再び使用されることができることにある。それにより、本発明による方法は、例えば半導体工業においてCVD前駆物質として使用される特に純粋なアルコキシシロキサン(アルコキシシラン)の費用のかからない製造が運命づけられている。さらなる利点は、収率を低下させ、かつ廃棄に環境負荷がかかる副産物を発生させる副反応の最も大規模の回避である。

10

20

30

40

50

【0016】

$m + n + o + p = 4$ 、すなわち $4 - m - n - o - p = 0$ である場合には、ケイ素化合物 (A) 及び (B) は、モノシランである。

【0017】

$m + n + o + p = 1, 2$ 又は 3 である場合には、ケイ素化合物 (A) 及び (B) 中で、一般式 (1) 及び (2) の単位中で化学結合 X を介して、ケイ素原子を有する基が結合されている。

【0018】

炭化水素基 R は、線状、環状、分枝鎖状、芳香族、飽和又は不飽和であってよい。好ましくは、炭化水素基 R は炭素原子 1 ~ 6 個を有し、特に好ましくは、アルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基及びフェニル基である。特に好ましいアルキル基は、メチル及びエチルである。好ましくは、炭化水素基 R は、付加的な OH 基を有しないか又は 1 ~ 6 個の付加的な OH 基、特に 1、2 又は 3 個の OH 基を有する。1 個の炭素原子上に OH 基が 1 個のみ存在する。

10

【0019】

一価の炭化水素基 R、R¹ 及び R¹⁴ は、線状、環状、分枝鎖状、芳香族、飽和又は不飽和であってよい。好ましくは、炭化水素基 R、R¹ 及び R¹⁴ は、炭素原子 1 ~ 6 個を有し、特に好ましくは、アルキル基、ビニル基、アリル基及びフェニル基である。特に好ましいアルキル基は、メチル及びエチルである。

20

【0020】

化学結合 X を介して結合した基は、好ましくは多価の炭化水素基 R^C であり、前記基はケイ素化合物 (A) の場合に一般式 (1) の 1 種又はそれ以上の単位もしくはケイ素化合物 (B) の場合に一般式 (2) の 1 種又はそれ以上の単位、特に好ましくは一般式 (1) もしくは (2) の 0 又は 1 種の単位を有する。好ましくは、炭化水素基 R^C は 2、3 又は 4 価である。炭化水素基 R^C は、好ましくは 1 ~ 50 個、特に 1 ~ 18 個、特に好ましくは 1 ~ 6 個、例えば 1、2、3 又は 4 個の炭素原子を有する。化学結合 X は、この場合に Si - C 結合である。

【0021】

化学結合 X を介して結合した基は、好ましくは一価又は多価の炭化水素基 R^{CSi} であり、前記基は Si - C 結合を介して結合したケイ素原子を有する。ケイ素化合物 (A) 及び (B) は、基 R^{CSi} 及び一般式 (1) もしくは (2) の 1 種又はそれ以上の単位からなっていてよい。好ましくは、炭化水素基 R^{CSi} は 2、3 又は 4 価である。基 R^{CSi} は、好ましくは 1 ~ 50 個、特に 1 ~ 18 個、特に好ましくは 1 ~ 6 個、例えば 1、2、3 又は 4 個の炭素原子を有する。基 R^{CSi} は、好ましくは 1 ~ 10 個、特に好ましくは 1 ~ 6 個、例えば 1、2、3 又は 4 個のケイ素原子を有する。化学結合 X は、この場合に Si - C 結合である。

30

【0022】

化学結合 X を介して結合した基は、好ましくは一価又は多価の (ポリ) シラン基 R^{Si} であり、前記基は Si - Si 結合を介して結合したケイ素原子を有する。ケイ素化合物 (A) 及び (B) は、基 R^{Si} 及び一般式 (1) もしくは (2) の 1 種又はそれ以上の単位からなっていてよい。好ましくは、炭化水素基 R^{Si} は 2、3 又は 4 価である。基 R^{Si} は、好ましくは 1 ~ 50 個、特に 1 ~ 18 個、特に好ましくは 1 ~ 6 個、例えば 1、2、3 又は 4 個のケイ素原子を有する。基 R^{Si} は、好ましくは 1 ~ 10 個、特に好ましくは 1 ~ 6 個、例えば 1、2、3 又は 4 個のケイ素原子を有する。化学結合 X は、この場合に Si - Si 結合である。

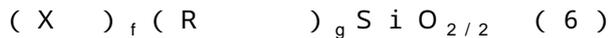
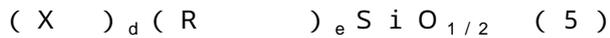
40

【0023】

化学結合 X を介して結合した基は、好ましくは一価又は多価の (ポリ) シロキサン基 R^{OSi} であり、前記基は、Si - O - Si 結合を介して結合したケイ素原子を有する。(ポリ) シロキサン基 R^{OSi} は、一般式 (4)、(5)、(6) 及び / 又は (7)

(X)_b(R)_cSi_d(4)

50



で示される単位により一般式(1)もしくは(2)の単位に結合されていてよく、上記式中、

X は基 - O - を意味し、

R は R の意味を有し、

b は 1、2、3 又は 4 の値を有し、

c は 0、1、2 又は 3 の値を有し、

b + c は 4 の値を有し、

d は 1、2 又は 3 の値を有し、

e は 0、1 又は 2 の値を有し、

d + e は 3 の値を有し、

f は 1 又は 2 の値を有し、

g は 0 又は 1 の値を有し、かつ

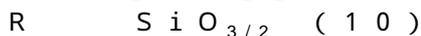
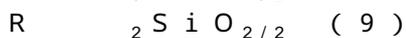
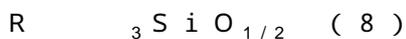
d + e は 2 の値を有する。

【0024】

化学結合 X は、X と一緒になってこの場合に Si - O - Si 結合を形成する。

【0025】

(ポリ)シロキサン基 R^{OSi} は、さらに好ましくは一般式(8)、(9)、(10)及び(11)



で示される 1000 個までの別の単位を有してよく、上記式中、

R は前記の意味を有する。

【0026】

ケイ素化合物(A)及び(B)は、基 R^{OSi} 及び一般式(1)もしくは(2)の1種又はそれ以上の単位からなっていてよい。基 R^{OSi} は、一般式(4)~(11)の単位を好ましくは1~1000個、特に1~200個、特に好ましくは1~10個、例えば1、2、3又は4個有する。

【0027】

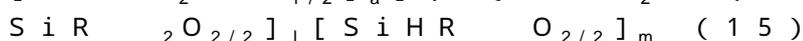
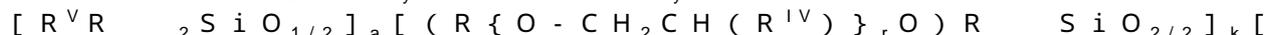
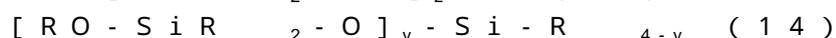
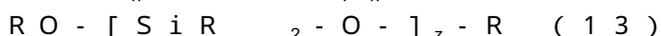
ケイ素化合物(A)及び(B)は、線状、環状又は分枝鎖状であってよい。

【0028】

炭化水素基 R がさらに OH 基を有する場合には、2 個又はそれ以上のケイ素化合物(A)は、基 R を介して結合又は架橋されていてよい。

【0029】

好ましくは、一般式(12)~(15)



で示されるケイ素化合物(A)が製造され、上記式中、

R^{IV} は、水素原子又はメチル基を表し、

R^V は、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基又はフェニル基を表し、

h は 1 又は 2 の値を表し、

z は 1 ~ 20 の値を表し、

y は 1、2、3 又は 4 の値を表し、

10

20

30

40

50

a は 0 ~ 2 の値を表し、
 r は 0 ~ 20 の値を表し、
 k は 1 ~ 20 の値を表し、
 l は 0 ~ 200 の値を表し、
 m は 0 ~ 100 の値を表し、かつ
 a + k + l + m は少なくとも 4 の値を表し、かつ
 R 及び R' は前記の意味を有する。

【0030】

一般式(13)及び(15)のケイ素化合物(A)の混合物中で、z、a、r、k、l、m は平均値を表してよく、ひいては小数位を有する数であってもよい。

10

【0031】

一般式(15)中で、単位 $[(R\{O-CH_2CH(R^{IV})\}_rO)R'SiO_{2/2}]_k$ が存在してよく、その際に基 R^{IV} は専ら水素原子又はメチル基を表すか、又は基 R^{IV} が混ざって水素原子又はメチル基を表す。水素原子 0 ~ 100% の水素原子/メチル基の全ての混合比が可能である。

【0032】

本発明による方法を用いて得ることができる多様なケイ素化合物(A)は、次の例に反映される：

(tBuO)HSi(OEt)₂、MeO-Si(n-Bu)₃、(MeOSiMe₂)₂-CH-CH-(SiMe₂OMe)₂、(MeO)₃Si-O-CH₂CH₂-O-Si(OEt)₃、PhO-SiPh(OMe)₂、n-シクロヘキシル-O-SiMe(OEt)₂、HO-CH₂CH₂-O-SiMe₂(O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-OMe)、HO-CH₂-SiMe₂-O-SiMe₂-CH₂-O-SiMe₂-O-SiMe₂-O-CH₂-SiMe₂-O-SiMe₂-CH₂-OH、Me-CH₂CH₂O-CH₂CH₂O-CH₂CH₂O-CH₂CH₂O-SiMe₂O-SiMe₂O-SiMe₂O-SiMe₂O-SiMe₂-CH=CH₂、tBuOSi(OEt)₂-CH₂-Si(OEt)₂H、(EtO)₃Si-O-CH₂CH(CH₃)-O-Si(OEt)₃MeO-SiMe₂-O-SiMe₂-OMe、(MeO-SiMeO)₄、(EtO-SiMeO)₅、(Me₂SiO)₃(Si(tBuO)MeO)、(MeO-SiMe₂-O)₄Si、(MeO-SiMe₂-O)₃SiMe、(PhO-SiMe₂-O)₃SiPh、Me₃Si-O-SiMe₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-CH₂CH₂OMe、MeO-SiMe₂O-(SiMe₂O)₃₅-SiMe₂-OMe、Me₃SiO-(SiHMeO)₃₅-(Si(OEt)MeO)₂₀-SiMe₃、Me₃SiO-(SiMe₂O)₂₂₀(Si(O-iPr)MeO)₅-SiMe₃、H₂C=CH-CH₂-O-CH₂CH₂-O-SiMe₂O-(SiMe₂O)₁₄₀(SiHMeO)₅-SiMe₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-CH=CH₂、(EtO)₃Si-O-(SiMe₂O)₄₉₅-Si(OEt)₃、[Me₃SiO_{1/2}]₄[SiMeO_{3/2}]_{7.5}[SiMe(OEt)O_{1/2}]₄[SiMeHO_{2/2}]₁、[(EtO)₃SiO_{1/2}]₆[(EtO)₂SiO_{2/2}]_{4.6}[HSi(OEt)O_{2/2}]_{1.4}[HSiO_{3/2}]_{2.2}[SiO_{4/2}]₁、H₂C=CH-SiMe₂O-(SiMe₂O)₄₄₀(Si[O-(CH₂CH₂O)₃-Me]MeO)₁₄-SiMe₂-CH=CH₂、Me₃SiO-(SiMe(CH=CH₂)O)_{4.9}-(SiMe₂O)₁₂-(Si[O-(CH₂)₉-CH=CH₂]MeO)_{8.3}-SiMe₃、Me₃SiO-(SiMeCH₂CH₂CF₃O)_{15.2}(Si[O-n-ドデシル]MeO)₇-SiMe₃H₂C=CH-SiMe₂O-

20

30

40

50

$(\text{SiMe}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}\text{O})_6(\text{Si}(\text{OEt})\text{MeO})_2 - \text{SiMe}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2。$

【0033】

本発明による方法の特殊性は、一般式(3)のアルコールとの脱水素縮合反応に関連しないケイ素化合物(B)の分子部分が、ケイ素化合物(A)への反応により通例変化されないか又は非本質的にのみ変化されることである。分子骨格の考えられる変化は、本質的には、加水分解反応により生じるシラノール基の縮合反応のような副次的な副反応を制限する。そのために必要な水は、例えば反応成分により反応へ持ち込まれることができる。それに応じて、ケイ素化合物(B)中に含まれる一般式(2)の単位のみが、化学量論及び反応条件に応じて完全に又は部分的に一般式(1)の単位へ変換される。ケイ素化合物(A)は、それに応じて本質的には本発明によるプロセスにおいて一般式(2)の単位から形成される一般式(1)の単位がケイ素化合物(B)とは相違する。

10

【0034】

ケイ素化合物(B)の例は次のとおりである：

$\text{HSi}(n\text{-Bu})_3$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 、 $(\text{HSiMe}_2)_2 - \text{CH} - \text{CH} - (\text{SiMe}_2\text{H})_2$ 、 $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{HSiPh}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{HSiMe}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OMe})$ 、

$\text{H}-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 $\text{HSi}(\text{OEt})_2 - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OEt})_2\text{H}$ 、 $\text{HSi}(\text{OEt})_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{Si}(\text{OEt})_2\text{H}$

20

$\text{H}-\text{SiMe}_2 - \text{O} - \text{SiMe}_2 - \text{H}$ 、 $(\text{H}-\text{SiMeO})_4$ 、 $(\text{H}-\text{SiMeO})_5$ 、 $(\text{Me}_2\text{SiO})_3(\text{SiHMeO})$ 、 $(\text{H}-\text{SiMe}_2 - \text{O})_4\text{Si}$ 、 $(\text{H}-\text{SiMe}_2 - \text{O})_3\text{SiMe}$ 、 $(\text{H}-\text{SiMe}_2 - \text{O})_3\text{SiPh}$ 、

$\text{Me}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiMe}_2 - \text{H}$ 、

$\text{H}-\text{SiMe}_2\text{O} - (\text{SiMe}_2\text{O})_{35} - \text{SiMe}_2 - \text{H}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO} - (\text{SiHMeO})_{55} - \text{SiMe}_3$ 、

$\text{Me}_3\text{SiO} - (\text{SiMe}_2\text{O})_{220}(\text{SiHMeO})_5 - \text{SiMe}_3$

$\text{H}-\text{SiMe}_2\text{O} - (\text{SiMe}_2\text{O})_{140}(\text{SiHMeO})_5 - \text{SiMe}_2 - \text{H}$

$\text{HSi}(\text{OEt})_2 - \text{O} - (\text{SiMe}_2\text{O})_{495} - \text{Si}(\text{OEt})_2 - \text{H}$

30

$[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_4[\text{SiMeO}_{3/2}]_{7.5}[\text{SiMe}(\text{OEt})\text{O}_{1/2}]_2[\text{SiMeHO}_{2/2}]_6$

$[\text{HSi}(\text{OEt})_2\text{O}_{1/2}]_6[\text{HSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2}]_5[\text{HSiO}_{3/2}]_{2.2}[\text{SiO}_{4/2}]_1$

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{SiMe}_2\text{O} - (\text{SiMe}_2\text{O})_{440}(\text{SiHMeO})_{14} - \text{SiMe}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

$\text{Me}_3\text{SiO} - (\text{SiMe}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{O})_{4.9} - (\text{SiMe}_2\text{O})_{12} - (\text{SiHMeO})_{8.3} - \text{SiMe}_3$

$\text{Me}_3\text{SiO} - (\text{SiMeCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3\text{O})_{15.2}(\text{SiHMeO})_7 - \text{SiMe}_3$

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{SiMe}_2\text{O} - (\text{SiMe}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}\}\text{O})_6(\text{SiHMeO})_2 - \text{SiMe}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2。$

40

【0035】

ケイ素化合物(A)及び(B)の例の場合の小数位を有する数は、ケイ素化合物(A)又は(B)の混合物の平均値を意味する。

【0036】

一般式(3)のアルコールの例は次のとおりである：

メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1,2-エタンジオール、1-メチル-1,2-エタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2-ブテン-1,4-ジオール

50

、2 - ブチン - 1 , 4 - ジオール、3 - ヘキシン - 2 , 5 - ジオール、ヒドロキシピバル酸ネオペンチルグリコールエステル、ネオペンチルグリコール、Poly-THF-1000 (登録商標) (BASF) ($= H [O C H_2 C H_2 C H_2 C H_2]_n O H$)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール、4 - エチル - 1 - オクチン - 3 - オール、2 - クロロエタノール、プロパルギルアルコール、t - アミルアルコール、N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリドン、1 , 4 - ブタンジオール、2 , 4 - ブタンジオール、2 - エチルヘキサノール、フルフリルアルコール、グリセリン、1 , 3 - プロパンジオール、10 - ウンデセン - 1 - オール、1 - ドデカノール、1 - オクタデカノール、アリルアルコール、PEG 単位を平均3個有するアリル - PEG - OH、メタクリル酸(2 - ヒドロキシ - 1 - エチル)エステル、乳酸エチルエステル、 $H O - C H_2 - S i M e_2 - O - S i M e_2 - C H_2 - O H$ 、 $H O - C H_2 C H_2 C H_2 - S i M e_2 - O - S i M e_2 - C H_2 C H_2 C H_2 - O H$ 。

10

【0037】

触媒(K)として、本発明による方法の場合に、担体材料上に固定された金属Ni、Pd、Ptが使用される。

【0038】

担体材料として、これまで技術水準によりこのために使用される原則的に全ての無機又は有機のポリマー、例えば $S i O_2$ 、 $A l_2 O_3$ 、礬土、活性炭、ゼオライト又は有機樹脂が適している。好ましくは、触媒 - 担体材料は、活性炭又は $A l_2 O_3$ であり、その際に触媒(K)としてパラジウム/活性炭、パラジウム/ $A l_2 O_3$ 及びニッケル/活性炭、特にパラジウム/活性炭が好ましい。使用される触媒は、市販製品であるか、もしくは有機金属化学において通常の方法により製造されることができる。担体材料上に結合された金属の濃度は、好ましくは少なくとも0.01質量%、特に好ましくは少なくとも0.1質量%、特に少なくとも1質量%及び多くとも30質量%、特に好ましくは多くとも10質量%及び特に多くとも6質量%の範囲内である。より高い金属濃度を有する触媒(K)は、ブリードし、かつケイ素化合物(A)を金属成分で汚染しうる(これは特にケイ素化合物(A)が蒸留されることができない場合に於てはまる)、より低い金属濃度を有する触媒(K)の場合に、低下された比活性に基づいてより高い質量割合の触媒が必要であり、それにより、後処理はより費用をかけた形となりうる及び/又は触媒(K)上でのケイ素化合物(A)の吸着による損失が生じうる。

20

30

【0039】

触媒(K)は、特定の割合の水を含有することができる。前記触媒が乾燥していればしるほど、これらは通例、特に空気中で又は有機材料と接触して、より反応性になる。それから生じる、自然発火までまねきうる、望ましくない反応を、特に純粋な触媒(K)の取り扱いの際に抑制するために、固体触媒は部分的に特定の含水量を有して製造される。水の割合は、触媒(K)の製造に由来してよく、又は故意に添加されることができる。好ましくは、本発明による方法において、望ましくない副反応をまねかないが、しかし触媒(K)の安全な取り扱いを保証するのに十分である水の割合を有する触媒(K)が使用される。含水量は好ましくは担体材料として活性炭を有する触媒(K)の場合に、少なくとも0.1質量%、特に好ましくは少なくとも1質量%、特に少なくとも10質量%及び多くとも90質量%、特に好ましくは多くとも70質量%、特に多くとも60質量%である。

40

【0040】

触媒(K)は、固体として直接、又は双方の反応相手であるケイ素化合物(B)又は一般式(3)のアルコールの一方又は目的生成物である成分(A)又は適した溶剤に懸濁されて、反応へ導入されることができる。

【0041】

好ましくは、担体材料に結合された触媒(K)は、反応の終わった後に又は本発明による方法の終了時に過、デカンテーション又は遠心分離により除去され、かつ場合により新たに使用されるか又は再循環される。

50

【0042】

使用される触媒の量は、ケイ素化合物(B)中に存在している一般式(2)の単位の数に依存する。好ましくは、触媒(K)は、金属元素として計算して及びケイ素化合物(B)の全質量を基準として計算して、少なくとも10ppm、特に好ましくは少なくとも20ppm、特に少なくとも50ppm及び多くとも1000ppm、特に好ましくは多くとも1000ppm及び特に多くとも700ppmの量で使用される。反応速度又は経済性に関して最適な濃度は単純な予備試験において、例えばケイ素化合物(B)の部分が一般式(3)のアルコールと共に装入され、かつ明らかに確認可能な水素発生が始まるまで触媒(K)が添加されることによって、算出されることができる。

【0043】

使用される一般式(3)のアルコールの量は、ケイ素化合物(B)中に存在している一般式(2)の単位の数及び所望の反応度に依存する。完全転化が望ましい場合には、一般式(3)のアルコールは、ケイ素化合物(B)中に含まれる一般式(2)の単位に対して等モルで又は過剰量で使用される。

【0044】

好ましくは、一般式(3)のアルコールの使用される量は、ケイ素化合物(B)中で交換されるべき一般式(2)の単位中のnで示されるSiに結合された水素原子1molを基準として、OH少なくとも1mol、及び多くとも4mol、特に好ましくは多くとも3mol及び特に多くとも2molである。不完全転化が望ましい、すなわち $m > 0$ の場合には、例えばより少ない割合のアルコールも使用されることができる。

【0045】

本発明による方法は好ましくは、少なくとも-10、特に好ましくは少なくとも+10、特に好ましくは少なくとも+20及び多くとも+200、特に好ましくは多くとも+120、特に多くとも+100の温度で実施される。最も低沸点の成分の沸点が、できるだけ迅速な反応のために所望の反応温度を下回る場合には、反応は高められた圧力下で実施されることができる。発熱反応の場合に、利用可能でない反応熱を冷却(ジャケット冷却又は蒸発冷却)により導出することは有意義でありうる。

【0046】

本発明による方法は、好ましくは少なくとも10hPa、特に好ましくは少なくとも100hPa及び多くとも4000hPa、特に好ましくは多くとも2000hPaの絶対圧力下で実施される。特に、本発明による方法は、周囲大気圧で実施される。反応中に形成される水素は、その際に完全に又は部分的に圧力発生のために利用されることができる。技術的な理由から、反応の際に生じる水素を反応中に逃がすことは場合により有利である。

【0047】

反応相手であるケイ素化合物(B)、一般式(3)のアルコール及び触媒(K)が混合される場合に、本発明による方法の場合に前記の温度範囲内で通例自発的に所望の反応が水素発生下に始まる。安全面の理由から、故に、全量を混合するのではなくて、双方の反応相手の一方を触媒(K)と共に装入し、かつ他方の反応相手をガス発生が制御されることができるような速度で計量供給することが有利でありうる。選択的に、触媒(K)が装入され、かつ双方の反応相手の混合物が計量供給されることができるか又は各反応相手が別個に、しかし並行して計量供給されることができる。単に、ケイ素化合物(B)中に存在している一般式(2)の単位の一部又はケイ素化合物(B)の一部のみが反応されるべき場合には、好ましくはケイ素化合物(B)は触媒(K)と共に装入され、かつ一般式(3)を有するアルコールが計量供給される。運動論的作用に基づいて不活性にのみ、例えば立体障害、不完全な混和性のために反応する反応混合物の場合には、触媒(K)を含めた全ての反応相手の全量を混合し、かつ所望の反応度が達成されるまで反応させることも可能である。混合物の反応度は、ガス発生に基づいて、例えば遊離された水素量の容量測定により、又は反応混合物の常用の分析方法、例えば水素含量滴定、ガスクロマトグラフィー、赤外分光法、ラマン分光法、NMR分光法を用いて、追跡されることができる。反応の際の一般式(3)の全てのアルコール及び/又は一般式(2)の全ての単位の完全転

10

20

30

40

50

化は、ガス発生の終了で容易に識別されうる。

【0048】

原則的に、本発明による方法の場合に異なるケイ素化合物(B)の混合物及び/又は一般式(3)のアルコールの混合物が使用されることができる。

【0049】

本発明による方法によれば、成分(B)と一般式(3)の異なるアルコールとの連続した反応により混合されたケイ素化合物(A)も得ることができ、その際にケイ素化合物(A)中のそれぞれの基Rの割合が、一般式(3)のアルコール対一般式(2)の単位の化学量論比を通じて調節されることができる。例えば、一般式(2)の全ての単位30%がまず最初にアルコール1と反応され、引き続き一般式(2)の単位の残りの70%がアルコール2と反応されることができる。

10

【0050】

原則的に、本発明による方法の場合に、ケイ素化合物(2)と一般式(3)のアルコールとの反応は、触媒(K)の失活及び/又は分離、反応混合物からの前記アルコール及び/又はケイ素化合物(B)及び/又はケイ素化合物(A)の分離により完全転化が達成される前に中断することが可能である。固体触媒(K)の分離は、固体分離に常用の方法、例えばろ過、沈降、遠心分離により行われることができる。ケイ素化合物(A)及び(B)及び一般式(3)のアルコールの分離は、固体である場合に、触媒(K)と一緒に、そのために記載された方法によるか又は一般式(3)のアルコールの分離のための蒸留、抽出、吸着又は捕捉試薬、例えばクロロシラン又はヘキサメチルジシラザンとの反応により、行われることができる。

20

【0051】

反応混合物は、好ましくは所望の転化率の達成後に、触媒(K)及び/又はなお存在している他のケイ素化合物(A)、(B)の分離下に後処理され、かつ特に好ましくはケイ素化合物(A)は、望ましくない副成分の分離により、例えば揮発性成分の加熱又は蒸留により精製される。反応混合物は、しかしまた後処理せずに直接、それらのさらなる加工又は使用に供給されることができる。

【0052】

好ましくは、形成される基OR 1molあたり溶剤多くとも0.5リットル、特に好ましくは多くとも0.1リットル、特に多くとも0.01リットル、特に好ましくは多くとも0.001リットルが使用される。

30

【0053】

溶剤、例えば脂肪族及び芳香族の炭化水素、例えばn-ペンタン、n-ヘプタン、イソオクタン、アルカン混合物、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、p-キシレン及びm-キシレン；塩素化炭化水素、例えばジクロロメタン、トリクロロメタン、クロロベンゼン；エーテル、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、メチル-t-ブチルエーテル；シリコーン油、例えばヘキサメチルジシロキサン、20で2~100mPasの粘度を有するトリメチルシリル末端基を有するポリジメチルシロキサン)；シロキサン環状物、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン；並びに溶剤混合物は、本発明による方法の場合に例えば難混和性又は不混和性の反応相手の相溶化(Vermittlung)のため又は粘度の低下のために使用されることができるが、しかし好ましくは20で粘度>100mPasを有するポリマー及び/又はモル質量>75g/molを有するアルコールの場合のみに存在している。特に好ましくは、本発明による方法の場合に溶剤は使用されない。

40

【0054】

原則的に、前記方法は、バッチ操作、セミバッチ操作又は連続操作で実施されることができる。特に連続法の場合に、触媒(K)を固定床として使用し、かつ反応相手の混合物をガス状、液体又は溶解された形でその上を導通することが考えられる。

50

【0055】

前記の式の前記の全ての符号は、それらの意味をそれぞれ互いに独立して有する。全ての式で、ケイ素原子は四価である。

【0056】

次の実施例において、それぞれ他に示されない場合には、全ての量及び百分率の記載は質量を基準とし、全ての圧力は0.10MPa (abs.)であり、かつ全ての温度は20である。

【実施例】

【0057】

例1a

1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン₂₁₂の製造

還流冷却器、KPG攪拌機及び温度計を備えた500ml四つ口フラスコ中で、活性炭上の5%パラジウム、無水2.12g (Sigma-Aldrich Corp., USAから購入により入手可能)をメタノール150g中に懸濁させた。この混合物を、油浴中で50に加熱した。引き続き、この温度で1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン₂₁₂ 2.5gを2.5時間かけて攪拌しながら計量供給した。SiH官能性シロキサンの最初の一滴の添加後に、自発的な水素発生が始まった。添加の終了後に15分間、後反応させ、黒色沈殿を加圧ヌッチェにより別し、無色透明なる液を35cm充填塔で蒸留した。ガスクロマトグラフィー分析によれば主にメタノールからなっていた前留分の後で、沸騰温度139で、ガスクロマトグラフィー分析によれば99%の純度を有する1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン₂₄₈ 9g (これは理論の81%である)を蒸留した。全塩素含量を灰化及びクーロメトリーを用いて決定し、これは3ppmの検出限界未満であった。生成物はそれゆえ半導体用途における使用に適している。

【0058】

例1b

1,3-ジメトキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン₂₄₈の製造

例1aを繰り返したが、触媒として水54.9質量%を含有する活性炭上の5%パラジウム2.12gを使用した (Johnson & Matthey, UKからPd on Charcoal Type 87Lとして購入により入手可能)。目的生成物を理論の85%の収率で蒸留により単離した。その純度はガスクロマトグラフィー分析によれば99.4%であった。全塩素含量を、灰化及びクーロメトリーを用いて決定し、これは3ppmの検出限界未満であった。生成物はそれゆえ同様に半導体用途における使用に適している。

【0059】

例2

テトラキス-(1,1-ジメチル-1-メトキシシロキシ)シラン₁₅₀の製造

還流冷却器、KPG攪拌機及び温度計を備えた500ml四つ口フラスコ中で、活性炭上の5%パラジウム、無水0.75g (Sigma-Aldrich Corp., USAから購入により入手可能)を、メタノール87.8g中に懸濁させた。この混合物を油浴中で50に加熱した。引き続き、この温度でテトラキス-(1,1-ジメチルシロキシ)シラン₁₅₀ 150gを3時間かけて攪拌しながら計量供給した。SiH官能性シロキサンの最初の一滴の添加後に、自発的な水素発生が始まった。添加の終了後に15分間、後反応させ、黒色沈殿を加圧ヌッチェにより別し、無色透明のる液を35cm充填塔で蒸留した。ガスクロマトグラフィー分析によれば主にメタノールからなっていた前留分の後で、沸騰温度120で1.2hPaで純粋なテトラキス-(1,1-ジメチル-1-メトキシシロキシ)シラン₂₆₇ 26.7gを蒸留した。

【0060】

例3

トリ-n-ブチルメトキシシラン₁₂の製造

還流冷却器、KPG攪拌機及び温度計を備えた500ml四つ口フラスコ中で、活性炭上の5%パラジウム、無水1.2g (Sigma-Aldrich Corp., USAから購入により入手可能)

10

20

30

40

50

をメタノール 23.7g 中に懸濁させた。引き続き、室温でトリ - n - ブチルシラン 124g (有機化学において常用の方法によりトリクロロシラン及び n - ブチルマグネシウムクロリドから製造) を 1 時間かけて攪拌しながら計量供給した。SiH 官能性シロキサン最初の一滴の添加後に、自発的な水素発生が始まった。反応混合物の温度はそれに最大 35 に上昇した。添加の終了後に、接続された気泡計数器でガス発生がもはや確認できなくなるまで後反応させ、黑色沈殿を加圧ヌッチェによりろ別し、無色透明のろ液を 20cm ビグリュウカラムで蒸留した。ガスクロマトグラフィ分析によれば主にメタノールからなっていた前留分の後で、沸騰温度 112 で 10hPa で 99.5 面積% の GC 純度を有するトリブチルメトキシシラン 134g を蒸留した。

【0061】

10

例 4

H - シロキサンであるポリメチル (H) シロキサンと 2 - エチルヘキサン - 1 - オールとの反応生成物の製造

還流冷却器、磁石攪拌機及び温度計を備えた 100ml 三口フラスコ中で、平均式： $[Me_3SiO_{1/2}]_2 [MeSiHO]_{55}$ のメチル - H - ポリシロキサン 20g を活性炭上の 5% パラジウム、無水 0.1g (Fluka/Aldrich から購入により入手可能) と混合した。引き続き、混合物を 70 に油浴中で加熱した。攪拌しながら、1 分かけて 2 - エチルヘキサン - 1 - オール 2.1g を計量供給した。混合物を、100 で 8h 攪拌し、その後冷却し、ろ過した。無色透明のろ液の 100 / 10mbar での加熱後に、ポリシロキサンが得られ、 1H - 及び ^{29}Si - NMR によれば次の平均式に割り当てられた：

20

$[Me_3SiO_{1/2}]_2 [MeSiHO]_{54} [MeSi(O - CH_2CH(CH_2CH_3) - CH_2CH_2CH_2CH_3)O]_1$ 、パラジウム含量は 0.5 ppm の検出限界未満であり、全塩素含量は 3 ppm の検出限界未満であった。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2010/053582
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F7/08 C07F7/18 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 967 171 A (BARNES JR GARRETT H ET AL) 3 January 1961 (1961-01-03) cited in the application the whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *R* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 May 2010		21/05/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rinkeel, Bert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/053582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2967171	A	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/053582

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07F7/08 C07F7/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 2 967 171 A (BARNES JR GARRETT H ET AL) 3. Januar 1961 (1961-01-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Mai 2010		21/05/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rinkel, Bert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/053582

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2967171	A	03-01-1961	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)代理人 100114890

弁理士 アイゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ミハヤエル シュテップ

オーストリア国 イューバーアッカウ ヴェンク 4 2

(72)発明者 マークス メアゲート

ドイツ連邦共和国 メーリング アンゲルマンシュトラッセ 1 5

Fターム(参考) 4H039 CA61

4H049 VN01 VP01 VP02 VP10 VQ21 VQ78 VR22 VS02 VS20 VS78
VT16 VT17 VU24 VW02