

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年8月11日(11.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/168735 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07F 7/18 (2006.01) C08G 77/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/003177
- (22) 国際出願日: 2022年1月27日(27.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-017792 2021年2月5日(05.02.2021) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社  
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/  
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5  
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 片村 友大 (KATAMURA Tomohiro);  
〒3501159 埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地  
5 セントラル硝子株式会社化学研究所内  
Saitama (JP). 中辻 惇也 (NAKATSUJI Junya);  
〒3501159 埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5

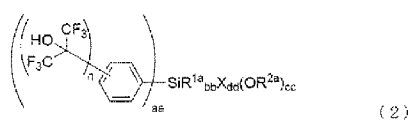
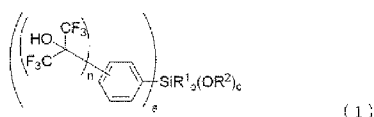
セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 杉田 豊 (SUGITA Yutaka); 〒3501159 埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 及川 祐梨 (OIKAWA Yuri); 〒3501159 埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 山中 一広 (YAMANAKA Kazuhiro); 〒3501159 埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ (TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田 5-24-2 損保ジャパン日本興亜蒲田ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

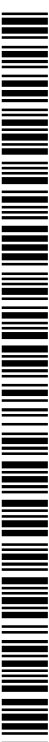
(54) Title: SILICON COMPOUND CONTAINING HEXAFLUOROISOPROPANOL GROUP, METHOD FOR PRODUCING SILICON COMPOUND, POLYSILOXANE, AND METHOD FOR PRODUCING POLYSILOXANE

(54) 発明の名称: ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むケイ素化合物、ケイ素化合物の製造方法、ポリシロキサン及びポリシロキサンの製造方法



(57) Abstract: Provided are: a silicon compound (HFIP group-containing aromatic alkoxy silane) containing an HFIP group and containing a reduced amount of a specific halogenated silane compound; a method for producing the same; a polysiloxane obtained by polymerizing the silicon compound which contains the HFIP group; and a method for producing the same. Provided is a silicon compound containing a silicon compound represented by formula (1) and a halogenated silane compound represented by formula (2), wherein the content of the halogenated silane compound represented by formula (2) is greater than 0 ppm by mass and no greater than 1,000 ppm by mass.

(57) 要約: 特定のハロゲン化シラン化合物の含有量を低減したHFIP基を含有するケイ素化合物(HFIP基含有芳香族アルコキシシラン)と、その製造方法、HFIP基を含有するケイ素化合物を重合してなるポリシロキサン、及びその製造方法を提供する。下記式(1)で表されるケイ素化合物と、下記式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物とを含み、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が0質量ppmよりも多く、1000質量ppm以下である、ケイ素化合物が提供される。



WO 2022/168735 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むケイ素化合物、ケイ素化合物の製造方法、ポリシロキサン及びポリシロキサンの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、ヘキサフルオロイソプロパノール基を含むケイ素化合物及びその製造方法に関する。又は、本発明の一実施形態は、そのケイ素化合物を重合してなるポリシロキサン及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] シロキサン結合を含む高分子化合物（以下、ポリシロキサン高分子化合物、又は単にポリシロキサンと呼ぶことがある）は、その高い耐熱性及び透明性等を活かし、コーティング材料及び封止材として、半導体分野で使用されている。また、高い酸素プラズマ耐性を有することからレジスト層の材料としても用いられている。

[0003] ポリシロキサン高分子化合物をレジストとして用いるためにはアルカリ現像液等のアルカリに可溶であることが要求される。アルカリ現像液に可溶とする手段としては、ポリシロキサン高分子化合物に酸性基を導入することが挙げられる。このような酸性基としては、フェノール基、カルボキシル基、フルオロカルビノール基等が挙げられる。しかし、フェノール基又はカルボキシル基を含むポリシロキサン高分子化合物は、高温下で使用すると透明性の劣化及び着色等を生じたり、耐熱性に劣ったりする場合があることが知られている。

[0004] ポリシロキサン高分子化合物に、酸性基であるフルオロカルビノール基、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基 {2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-フルオロイソプロピル基  $[-C(CF_3)_2OH]$ 、以下、HFIP基と呼ぶことがある} を導入したポリシロキサン高分子化合物が特許文献1と特許文献2に開示されている。

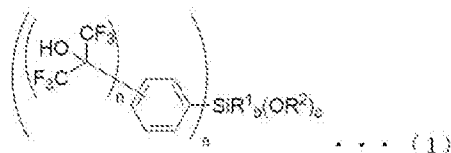
[0005] 特許文献1にはHFIP基を有する有機珪素化合物 ( $R_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2OH$ ) の製造方法が開示されている (Rは炭素数1から3のアルコキシ基を意味する)。当該有機珪素化合物は  $CH_2=CH-CH_2-C(CF_3)_2OH$  で表されるHFIP基を有する化合物と、炭素数1~3のアルコキシ基を含むトリアルコキシシランをヒドロシリル化することによって得られる。

[0006] 特許文献2には、シロキサンのみからなる主鎖に、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状もしくは有橋環状の2価の炭化水素基を介して、フルオロカルビノール基が結合した高分子化合物が開示されている。

[0007] 特許文献1に記載の有機珪素化合物は、HFIP基と珪素原子の間にエチレン結合 ( $-CH_2-CH_2-$ ) を含み、特許文献2に記載の高分子化合物は、HFIP基とシロキサン主鎖の珪素原子間に脂肪族炭化水素基を介している。

[0008] また、特許文献3及び特許文献4には、HFIP基と珪素原子が直接結合したHFIP基含有珪素化合物(1)の製造方法及び(1)を重合して得られるHFIP基含有含ポリシロキサン高分子化合物が開示されており、当該ポリシロキサン高分子化合物が、前記特許文献1に記載の高分子化合物に比べて高い耐熱性を示すことが示されている。当該HFIP基含有ポリシロキサン高分子化合物は、透明性とアルカリ可溶性も併せ持つことも、開示されている。

[化1]



先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2004-256503号公報

特許文献2：特開2002-55456号公報

特許文献3：特開2014-156461号公報

特許文献4：国際公報第2019/167770号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 例えば、特許文献3及び特許文献4に記載されたHFIP基含有珪素化合物(1)の製造工程においては、フッ素以外のハロゲンを含む化合物が用いられるため、フッ素以外のハロゲンを含む不純物を含むHFIP基含有珪素化合物(1)が得られる可能性がある。一般に電子材料用途にアルコキシシランを用いるためには、ハロゲン含有不純物の含有量が低いことが要求される場合がある。

[0011] 本発明者らは、特許文献3及び特許文献4に記載のHFIP基含有珪素化合物(1)の製造方法において、特定のハロゲン化シラン化合物がハロゲン含有不純物の一つとして含有されることを見出し、当該ハロゲン化シラン化合物の含有量を低減することにより、ハロゲン含有不純物の含有量低減に改善の余地があることを見出した。

[0012] そこで本開示では、特定のハロゲン化シラン化合物の含有量を低減したHFIP基を含有するケイ素化合物(以下、HFIP基含有芳香族アルコキシシランとも称する。)と、その製造方法、HFIP基を含有するケイ素化合物を重合してなるポリシロキサン、及びその製造方法を提供することを課題とする。

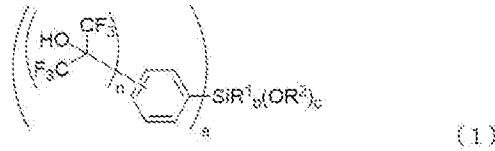
### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らはHFIP基含有アルコキシシラン中に残留するハロゲン含有不純物を除去するための新しい方法について鋭意検討を行った。その結果、蒸留操作で高沸点成分を除去したのちに再度蒸留操作を行うことで、HFIP基含有アルコキシシラン中に残留するハロゲン含有不純物を除去できることを見出した。

[0014] 本発明の一実施形態は、下記式(1)で表されるケイ素化合物と、下記式

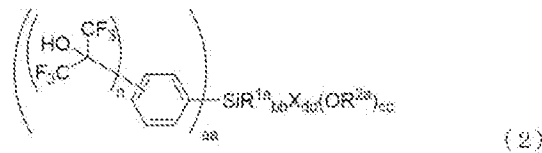
(2) で表されるハロゲン化シラン化合物とを含み、式 (2) で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が 0 質量 ppm よりも多く、1000 質量 ppm 以下である、ケイ素化合物を提供する。

[化2]



(式 (1) 中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数 1 以上 10 以下のフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、n は 1 ~ 5 の整数であり、a は 1 以上 3 以下の整数、b は 0 以上 2 以下の整数、c は 1 以上 3 以下の整数であり、a + b + c = 4 である。)

[化3]

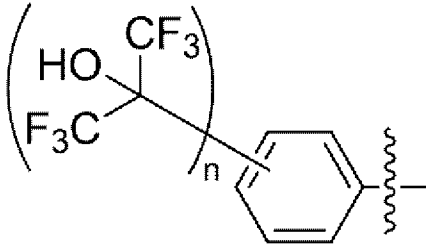


(式 (2) 中、R<sup>1a</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数 1 以上 10 以下のフルオロアルキル基であり、R<sup>2a</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、n は 1 ~ 5 の整数であり、a a は 1 以上 3 以下の整数、b b は 0 以上 2 以下の整数、c c は 0 以上 2 以下の整数、d d は 1 以上 3 以下の整数であり、a a + b b + c c + d d = 4 である。)

[0015] ハロゲン化シラン化合物の含有量の上限が 100 質量 ppm 以下であってもよい。

[0016] 式 (1) 及び式 (2) 中の

[化4]

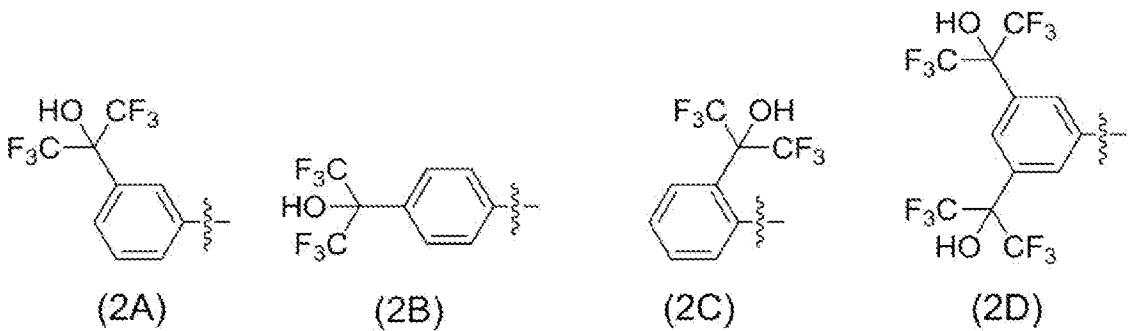


(波線と交差する線分は結合手を表す。)

で表される基が、

下記式 (2A) ~ (2D) で表される基からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

[化5]



(それぞれ、波線と交差する線分は結合手を表す。)

[0017] a a が 1 であってもよい。

[0018] d d が 1 であってもよい。

[0019] R<sup>2a</sup> がメチル基又はエチル基であってもよい。

[0020] ハロゲン化シラン化合物が、a a が 1 であり、b b が 0 であり、d d が 1 又は 2 であり、c c が 1 又は 2 であり、R<sup>2a</sup> がメチル基又はエチル基である式 (2) で表される化合物であってもよい。

[0021] 式 (2A) で表される基で構成される式 (1) で表されるケイ素化合物 (メタ体) の含有量を X a モル、式 (2B) で表される基で構成される式 (1) で表されるケイ素化合物 (パラ体) の含有量を Y a モルとしたときに、

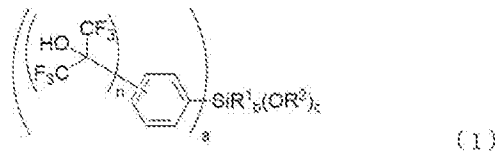
$$Y a / (Y a + X a) < 0.10$$

の関係を満たしてもよい。

[0022] ハロゲン化物イオン濃度が100質量ppm以下であってもよい。

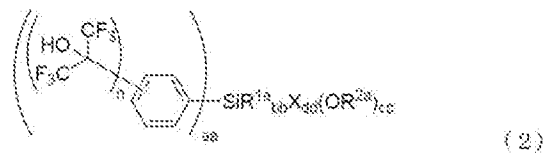
[0023] 本発明の一実施形態は、少なくとも下記式(1)で表されるケイ素化合物、及び、下記式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物を含む混合物を蒸留して、式(1)で表されるケイ素化合物と、式(1)で表されるケイ素化合物よりも低沸点成分を含む第1の混合物を回収する第1の蒸留工程と、第1の工程で得られた、式(1)で表されるケイ素化合物と、式(1)で表されるケイ素化合物よりも低沸点成分を含む第1の混合物を蒸留して、式(1)で表されるケイ素化合物を回収する第2の蒸留工程と、を含み、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が1000質量ppm以下である、ことを特徴とする、ケイ素化合物の製造方法を提供する。

[化6]



(前記式(1)中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基であり、nは1~5の整数であり、aは1以上3以下の整数、bは0以上2以下の整数、cは1以上3以下の整数であり、a + b + c = 4である。)

[化7]



(前記式(2)中、 $R^{1a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基であり、 $R^{2a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基であり、 $X$ は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 $n$ は1～5の整数であり、 $a$ は1以上3以下の整数、 $b$ は0以上2以下の整数、 $c$ は0以上2以下の整数、 $d$ は1以上3以下の整数であり、 $a + b + c + d = 4$ である。)

[0024] 本発明の一実施形態は、上記の何れかのケイ素化合物を重合してなるポリシロキサンを提供する。

[0025] ハロゲン化物イオン濃度が1000質量ppm以下であってもよい。

[0026] 本発明の一実施形態は、上記の何れかのケイ素化合物を重合する、ポリシロキサンの製造方法を提供する。

### 発明の効果

[0027] 本発明によれば、特定のハロゲン化シラン化合物の含有量を低減したHFIP基を含有するケイ素化合物(HFIP基含有芳香族アルコキシシラン)と、その製造方法、HFIP基を含有するケイ素化合物を重合してなるポリシロキサン、及びその製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態に係るケイ素化合物(HFIP基含有芳香族アルコキシシラン)、その製造方法、ポリシロキサン及びその製造方法について説明する。ただし、本発明の実施形態は、以下に示す実施形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表すものとする。

[0029] 本明細書における基(原子団)の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル

基)をも包含するものである。

[0030] 本明細書において、「環状のアルキル基」は、単環構造だけでなく多環構造も含む。「シクロアルキル基」も同様である。

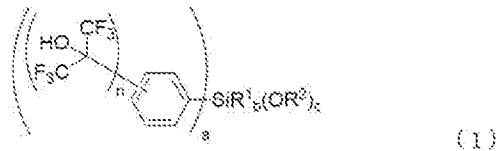
[0031] 本明細書中、 $-C(CF_3)_2OH$ で表されるヘキサフルオロイソプロパノール基を、「HFIP基」と表記することがある。

[0032] 本発明の一実施形態に係るケイ素化合物は、以下で説明するHFIP基含有芳香族アルコキシシランと、ハロゲン化シラン化合物を含む。

[0033] <HFIP基含有芳香族アルコキシシラン>

本発明に使用されるHFIP基含有芳香族アルコキシシラン(ケイ素化合物)は下記一般式(1)で表され、HFIP基及びケイ素原子が芳香環に直接結合した構造を有する。

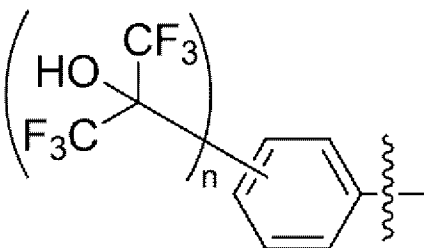
[化8]



[0034] 式(1)中、 $R^1$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基である。 $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基であり、 $n$ は1~5の整数である。 $a$ は1以上3以下の整数であり、 $b$ は0以上2以下の整数であり、 $c$ は1以上3以下の整数であり、 $a + b + c = 4$ である。

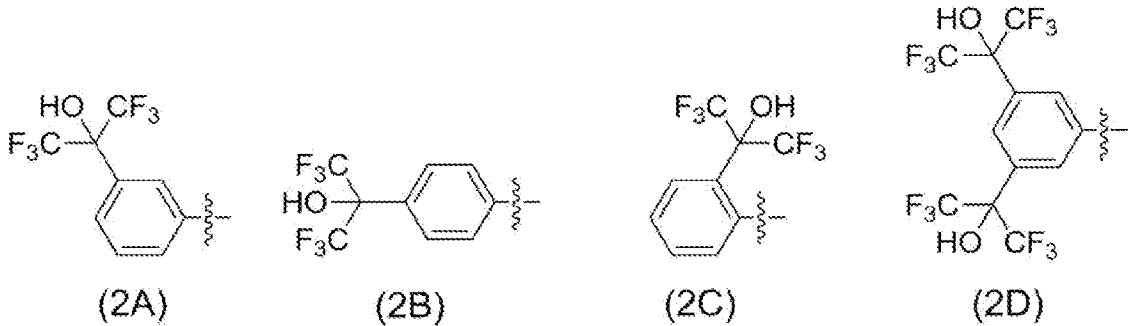
[0035] これらのうち、式(1)で表されるHFIP基含有芳香族アルコキシシラン中の

[化9]



で表される基について、 $n$ は1又は2が好ましく、特に次の式(2A)～式(2D)で表される基からなる群から選択される1種以上である基が好ましい。また、 $a$ は、1が好ましい。なお、上記式及び式(2A)～式(2D)において、波線と交差する線分は結合手を表す。

[化10]



[0036]  $R^1$ としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

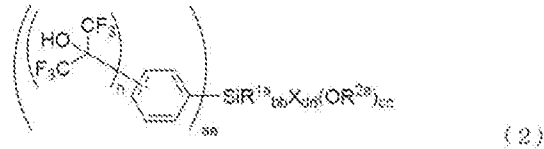
[0037]  $R^2$ としては炭素数1～4の直鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～4の分岐状のアルキル基が好ましく、アルキル基中の水素原子の全て又は一部がフッ素原子と置換されていてもよい。具体的には、 $R^2$ としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-フルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基などを使用することができ、特にメチル基又はエチル基が好ましい。

[0038] <ハロゲン化シラン化合物>

本発明に係るケイ素化合物に含まれるハロゲン化シラン化合物は、下記式(2)で表される。後述するように、下記式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物は、本発明に係るケイ素化合物に含まれないことが好ましいが、HFIP基含有芳香族アルコキシシラン(1)の製造工程上、原料として、あるいは副反応物として、ハロゲン及び/又はハロゲン化合物が含まれる

ため、本発明に係るケイ素化合物中のハロゲン化シラン化合物の含有量を0質量ppmにするのは難しい。本発明に係るケイ素化合物においては、下記式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が従来になく低減されたことを特徴とする。

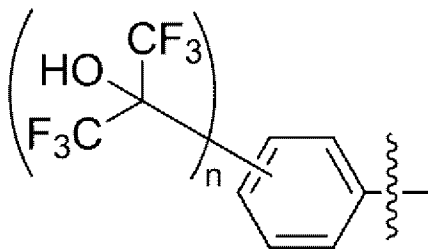
[化11]



[0039] 式(2)中、R<sup>1a</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基であり、R<sup>2a</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基である。Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、nは1～5の整数であり、aaは1以上3以下の整数、bbは0以上2以下の整数、ccは0以上2以下の整数であり、ddは1以上3以下の整数であり、aa+bb+cc+dd=4である。

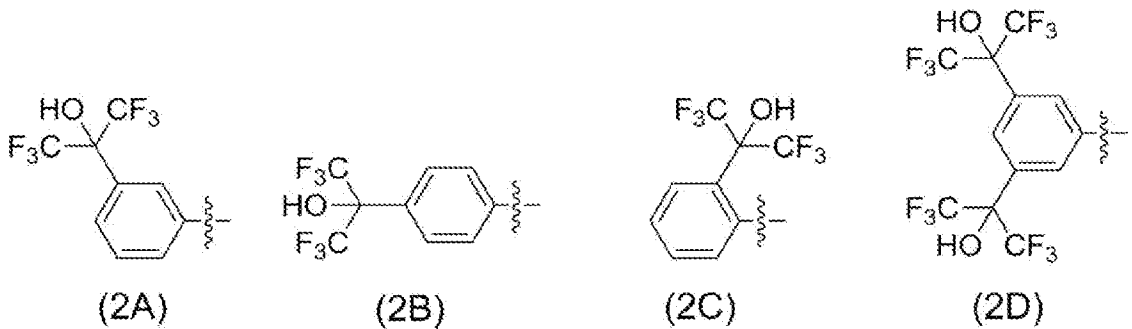
[0040] これらのうち、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物中の

[化12]



で表される基について、nが1又は2のものであってもよく、特に次の式(2A)～式(2D)で表される基からなる群から選択される1種以上であってもよい。また、aaは、1であってもよい。なお、上記式及び式(2A)～式(2D)において、波線と交差する線分は結合手を表す。

[化13]



[0041] 一実施形態において、 $d$  は1であってもよい。

[0042]  $R^{1a}$  は、炭素数1～5のアルキル基であってもよく、特にメチル基であってもよい。

[0043]  $R^{2a}$  としては炭素数1～4の直鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～4の分岐状のアルキル基であってもよく、アルキル基中の水素原子の全て又は一部がフッ素原子と置換されていてもよい。具体的には、 $R^{2a}$  としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基などを例示することができ、特にメチル基又はエチル基であってもよい。

[0044] 本発明に係るケイ素化合物は、式(1)で表されるHFIP基含有芳香族アルコキシシランを主として含み、一実施形態において、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が0質量ppmよりも多く、1000質量ppm以下である。好ましくは、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量の上限が100質量ppm以下である。本発明に係るケイ素化合物において、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量は少ないほど好ましく、0質量ppmであってもよいが、HFIP基含有芳香族アルコキシシラン(1)の製造工程上、原料として、あるいは副反応物として、ハロゲン及び/又はハロゲン化合物が含まれるため、本発明に係るケイ

素化合物中のハロゲン化シラン化合物の含有量を0質量ppmにするのは難しい。また、ハロゲン化シラン化合物を検出するための技術的な観点から、検出限界を下限としてもよい。例えば、10質量ppmを下限としてもよい。本明細書において、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定するものとする。

[0045] 一実施形態において、本発明に係るケイ素化合物は、ハロゲン化物イオン濃度が100質量ppm以下であることが好ましい。本明細書において、測定されるハロゲン化物イオンは、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物に含まれるハロゲンも含めたハロゲン化物イオンとして評価される。測定されるハロゲン化物イオンは、塩化物イオン、臭化物イオン又はヨウ化物イオンである。

[0046] 本発明に係るケイ素化合物において、ハロゲン化物イオン濃度は0質量ppmであってもよいが、上述したように、ハロゲン化合物を用いる製造工程上、ハロゲン化物イオン濃度を0にすることは難しく、また、ハロゲン化物イオン濃度を検出するための技術的な観点から、検出限界を下限としてもよい。例えば、0.1質量ppmを下限としてもよい。本明細書において、ハロゲン化物イオン濃度は、測定する試料により最適な測定方法を選ぶことができる。本発明のケイ素化合物が固体状である測定試料及び本発明のケイ素化合物と非水溶性の有機溶媒を含む測定試料はイオンクロマトグラフィーを用いて測定するものとする。または、本発明のケイ素化合物又はポリシロキサンと水溶性の有機溶媒を含む測定試料、例えば、後述するポリシロキサンの製造方法において用いる反応溶媒を含む測定試料は、塩化銀比濁法を用いて測定するものとする。

[0047] 一実施形態において、ケイ素化合物を含む溶液においてハロゲン化物イオン濃度を測定する場合には、有機溶媒を含む測定試料のハロゲン化物イオン濃度から、本発明のケイ素化合物のハロゲン化物イオン濃度を計算することができる。例えば、有機溶媒を含む測定試料のハロゲン化物イオン濃度(ppm)から有機溶媒のハロゲン化物イオン濃度(ppm)を減じたハロゲン

化物イオン濃度 (ppm) と、有機溶媒を含む測定試料の重量 (g) から、有機溶媒由来のハロゲン化物イオンを除いた上記測定試料のハロゲン化物イオン量 (g) (以下、ハロゲン化物イオン量 (1) とする) を得ることができる。また、有機溶媒を含む測定試料の濃度 (質量%) と有機溶媒を含む測定試料の重量 (g) から有機溶媒を含む測定試料中のケイ素化合物の質量 (g) を得ることができる。上記で得られた、ハロゲン化物イオン量 (1) はケイ素化合物に由来すると考えられるため、ハロゲン化物イオン量 (1) と測定試料中のケイ素化合物の質量 (g) から、ケイ素化合物のハロゲン化物イオン濃度 (ppm) を計算することができる。

[0048] 一実施形態において、式 (2A) で表される基で構成される式 (1) で表されるケイ素化合物 (メタ体) の含有量を  $X_a$  モル、式 (2B) で表される基で構成される式 (1) で表されるケイ素化合物 (パラ体) の含有量を  $Y_a$  モルとしたときに、

$$Y_a / (Y_a + X_a) < 0.10$$

の関係を満たしてもよい。

[0049] 本発明の実施形態に係るケイ素化合物は、室温 (例えば 20°C) において固体であり、上記の関係を満たすことにより、当該固体の流動性を向上させることができる。特に上記関係式の値が小さいほど流動性が向上される傾向があり、固体の取り扱い性の観点から好ましい。

[0050] メタ体とパラ体は、重合反応性が異なることが知られており、上記の関係を満たすことで、重合反応性のばらつきを抑制することができる。特に上記関係式の値が小さいほど重合反応性のばらつきが抑制される傾向があり、ポリマーの品質や製造の安定性の観点から好ましい。

[0051] [ケイ素化合物の製造方法]

本発明に係るケイ素化合物の製造方法は、HFIP 基含有芳香族アルコキシラン (1) の製造方法を用いることができ、特に限定されない。典型

的な製造方法を以下に説明する。

[0052] 一般式(1)により表される化合物は公知であり、例えば特許文献3や特許文献4に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0053] [精製方法]

合成したHFIP基含有芳香族アルコキシシラン(1)には、原料や副反応で生じたハロゲン及び/又はハロゲン化合物が含まれる。すなわち、精製前の状態のケイ素化合物には上記のようなハロゲン及び/又はハロゲン化合物が含まれるため、従来の精製操作を行うと、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物が生成し易い。このため、本発明に係るケイ素化合物の製造方法においては、一実施形態において、以下の精製方法を用いる。

[0054] 本発明における精製方法は式(1)で表されるHFIP基含有芳香族アルコキシシランを蒸留工程に付して、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランと、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランよりも低沸点成分を含む混合物を回収する第1の工程と、続く第1の工程で得られた、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランと、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランよりも低沸点成分を含む混合物を再度蒸留工程に付して、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランを回収する第2の工程を行うことにより、ハロゲン含有不純物を低減することを特徴とする。以下、操作について詳細に説明していく。

[0055] [前蒸留(第1の蒸留工程)]

本発明では、第1の蒸留工程としてHFIP基含有芳香族アルコキシシランに対して高沸点成分を除去する目的で蒸留(前蒸留)を行う。前蒸留を実施せずに直接精密蒸留(本蒸留)を実施した場合(従来の精製操作の場合)、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物が副生成物として生じる。これは、HFIP基含有芳香族アルコキシシラン中に残留する高沸点のハロゲン含有不純物が蒸留時の熱によって分解し、その際に発生したハロゲン化水素がアルコキシ基( $\text{Si}-\text{OR}^2$ )と交換反応を起こして生成したと推察される。上記の熱分解反応は分解速度が遅いものの、蒸留中継続して起こり続け

るため、HFIP基含有芳香族アルコキシシランからハロゲン含有不純物であるハロゲン化シラン化合物を完全に分離することは困難である。

[0056] 一方、前蒸留を行うことで、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランと、当該HFIP基含有芳香族アルコキシシランよりも低沸点成分を含む混合物を回収し、熱分解を起こす高沸点のハロゲン含有不純物を釜残として取り除くことができる。この操作で得られた蒸留留分に対して再度蒸留精製を行い、HFIP基含有芳香族アルコキシシランからハロゲン化シラン化合物の分離を行うことで、ハロゲン含有不純物の低減が可能となる。

[0057] 前蒸留の方法については特別な制限はなく、単蒸留のほか、これを繰り返した多段の蒸留や精留塔を備えたバッチ式蒸留、連続式蒸留、また高沸点化合物の場合は薄膜式蒸留等が用いられる。蒸留における最適な蒸留温度は、精製対象のHFIP基含有芳香族アルコキシシラン(1)の種類によって大きく異なるが、100℃から200℃の範囲で行うことが好ましい。温度が高すぎると熱分解により収率が低下する恐れがある。より好ましくは100℃から180℃の範囲で前蒸留を行う。前蒸留時の圧力は特に限定されないが、HFIP基含有芳香族アルコキシシランの沸点に合わせて調節することが好ましく、具体的には0.01~101kPa(大気圧)で前蒸留を実施することが好ましい。

[0058] 本発明では、上記の前蒸留を実施後、得られた蒸留留分を再度蒸留することでハロゲン含有不純物の低減を行う。この際、前蒸留の蒸留留分に含まれる主なハロゲン含有不純物は前蒸留時に副生したハロゲン化シラン化合物(2)である。そのため、本蒸留前にハロゲン化シラン化合物(2)の除去を行ってもよい。このような除去工程としては、例えば、式(1)中のOR<sup>2</sup>に相当するアルコール(所謂、HOR<sup>2</sup>)での再処理や水洗などが挙げられる。

[0059] [本蒸留(第2の蒸留工程)]

続いて第2の蒸留工程として、HFIP基含有芳香族アルコキシシラン(1)の回収及びハロゲン化シラン化合物(2)を除去する目的で本蒸留を行う。本蒸留の方法については特別な制限はなく、単蒸留のほか、これを繰り返

返した多段の蒸留や精留塔を備えたバッチ式蒸留・連続式蒸留、又は高沸点化合物の場合は薄膜式蒸留等が用いられる。ただし、ハロゲン化シラン化合物(2)との分離の観点から、精留塔を備えたバッチ式蒸留・連続式蒸留が好ましい。本蒸留における最適な蒸留温度は、前蒸留と同様に使用する精製対象のHFIP基含有芳香族アルコキシシラン(1)の種類によって大きく異なるが、100℃から200℃の範囲で行うことが好ましく、100℃から180℃の範囲で行うのがより好ましい。本蒸留時の圧力も前蒸留時と同様に、特に限定されないが、HFIP基含有芳香族アルコキシシランの沸点に合わせて調節することが好ましく、具体的には0.01~101kPa(大気圧)で本蒸留を実施することが好ましい。

[0060] [ポリシロキサン]

本実施形態に係るポリシロキサンは、上記本発明のケイ素化合物を重合してなるポリシロキサンであり、少なくとも1つ以上のシロキサン結合を有するものである。ポリシロキサンの製造方法は公知であり、例えば特許文献3や特許文献4に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0061] 具体的には、上記本発明のケイ素化合物を反応容器内に採取した後、上記本発明のケイ素化合物を加水分解するための水、重縮合反応を進行させるための酸触媒及び反応溶媒を反応器内に加え、次いで反応溶液を室温で、又は加熱しながら攪拌し、加水分解及び重縮合反応を進行させることにより、本発明のHFIP基含有ポリシロキサン高分子化合物が得られる。

[0062] 上記反応溶媒は、原料化合物が溶解する溶媒であればよく、溶媒は水溶性や非水溶性の有機溶媒であってもよく、例えばアルコール系溶媒やエーテル系溶媒を挙げることができる。本発明における水溶性の有機溶媒とは、水への溶解性が50g/Lより大きい有機溶媒のことであり、非水溶性の有機溶媒とは、水への溶解性が50g/L以下である有機溶媒のことである。水溶性の有機溶媒としては低級アルコール、低級エーテル、低級ケトン、及び低級エステルなどが挙げられ、具体的には、メタノール(水への溶解性：任意に混和)、エタノール(水への溶解性：任意に混和)、1-プロパノール(水へ

の溶解性：任意に混和)、イソプロパノール(水への溶解性：1000 g/L)、1-ブタノール(水への溶解性：77 g/L)、ジエチルエーテル(水への溶解性：60 g/L)、アセトニトリル(水への溶解性：1000 g/L)、テトラヒドロフラン(水への溶解性：任意に混和)、N,N-ジメチルホルムアミド(水への溶解性：任意に混和)、及びN-メチル-2-ピロリドン(水への溶解性：任意に混和)などが挙げられる。非水溶性の溶媒としては炭化水素や高級エーテル、高級ケトンなどが挙げられ、具体的にはトルエン(水への溶解性：0.526 g/L)、ジイソプロピルエーテル(水への溶解性：11 g/L)、及びメチル-t-ブチルエーテル(水への溶解性：42 g/L)などが挙げられる。

[0063] 本発明では、式(1)で表されるHFIP基含有芳香族アルコキシシラン中に含有する、式(2)で表されるハロゲン化シランの含有率が低減されているため、それらを重合することで、ハロゲン含有量の低いポリシロキサンを得ることができる。一実施形態において、ポリシロキサン中のハロゲン化物イオン濃度は1000質量ppm以下である。

## 実施例

[0064] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0065] 本実施例における各種分析は、以下に示す方法で行った。

[0066] [ガスクロマトグラフ(GC)]

ケイ素化合物の純度、及び式(2)に該当するクロロシラン化合物の含有量は、島津製作所株式会社製ガスクロマトグラフィー、商品名Shimadzu GC-2010を用い、カラムはキャピラリーカラム DB1 (60 mm×0.25 mmφ×1 μm)を用いて測定を行った。

[0067] [塩化物イオン測定]

本実施例においては、ハロゲンとして塩化物イオンを測定した。

[0068] [イオンクロマトグラフィー]

本発明のケイ素化合物が固体状である測定試料及び本発明のケイ素化合物

と非水溶性の有機溶媒を含む測定試料はイオンクロマトグラフィーを用いて測定した。イオンクロマトグラフィーによる塩化物イオン測定は測定試料にメチルtertブチルエーテル及び超純水を加え攪拌した後、水層をサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製のイオンクロマトグラフ（DIONEX（登録商標）AQUION）に注入し、測定した。カラムにはDionex（登録商標）IonPac AS22を用いた。

[0069] [塩化銀比濁法]

本発明のケイ素化合物又はポリシロキサンと水溶性の有機溶媒を含む試料については、硝酸銀を使用した塩化銀比濁法により測定した。前記塩化銀比濁法はJIS B 8224：2016に準拠して行うことができる。なお、硝酸はJIS K 8541で規定する質量分率60%の硝酸を用い、硝酸銀水溶液は1.2 mol/Lの硝酸銀水溶液を用い、測定試料にメタノールを加え均一な試料を調整した後、試料を測定波長335 nmで測定を実施した。

[0070] [分子量測定]

重合物の分子量はゲル浸透クロマトグラフ（東ソー株式会社製、HLC-8320GPC）を使用してGPCを測定し、ポリスチレン換算により、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）を算出した。

[0071] [合成例1]

1 Lの攪拌機付きオートクレーブに、フェニルトリクロロシラン360 g（1.70 mol）、塩化アルミニウム5.70 g（0.0425 mol）を加えた。次いで、窒素置換を実施したのち、内温を5～15℃に維持しながら、ヘキサフルオロアセトン271 g（1.63 mol）を5時間かけて加え、その後12時間攪拌を継続した。反応終了後、温度計、メカニカルスターラー、ジムロート還流管を備え付け、乾燥窒素雰囲気下に置換した容量3 Lのガラス反応装置に、反応液を移し、フラスコ内容物を攪拌しながら60℃に加熱した。その後窒素バブリングさせながら、滴下ポンプを用いて無水エタノール376 g（8.16 mol）を3時間かけて滴下し、塩化水素

除去を行いながらアルコキシ化反応を行った。その後、減圧ポンプを用いて過剰量のエタノールを留去した。得られた混合物に対して水洗操作を行うことで、3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼンを含む混合物611g (GC area% : 1-3置換体(メタ体) = 86.7%、1-4置換体(パラ体) = 3.7%、トリエトキシフェニルシラン = 5.3%、その他 : 4.3%)を得た。得られた混合物中、式(2)で表されるクロロシラン化合物である3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-クロロジエトキシシリルベンゼンはGCにて検出されず(すなわち、検出下限の10質量ppm未満)、塩化物イオン濃度は1.4ppmであった。

[0072] [実施例1]

合成例1で得られた3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼンを含む混合物200gに対して蒸留温度125~135℃、減圧度1.2kPaにて単蒸留を行い、190gの3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(メタ体: GC純度88.2%)、4-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(パラ体: GC純度3.9%)、3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-クロロジエトキシシリルベンゼン(GCにて検出: 20質量ppm)からなる留分を得た。得られた留分を蒸留段数15段の蒸留装置を用いて蒸留温度143~146℃、減圧度0.2kPaにて精密蒸留を行うことで、3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(メタ体: GC純度99.4%)、4-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(パラ体: GC純度0.5%)を固体として144g(収率72%)得た。式(2)で表されるクロ

ロシラン化合物である3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-クロロジエトキシシリルベンゼンはGCにて検出されず(すなわち、検出下限の10質量ppm未満)、塩化物イオン濃度は0.3ppmであった。

[0073] [比較例1]

合成例1で得られた3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼンを含む混合物200gに対して蒸留段数15段の蒸留装置を用いて蒸留温度143~146℃、減圧度0.1kPaにて精密蒸留を行うことで、3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(メタ体:GC純度99.2%)、4-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(パラ体:GC純度0.4%)を固体として146g(収率73%)得た。式(2)で表されるクロロシラン化合物である3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-クロロジエトキシシリルベンゼンはGCにて検出され、1700質量ppmであり、塩化物イオン濃度は140ppmであった。

[0074] 実施例1と比較例1を比較すると、式(1)で表される3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(メタ体)のGC純度と収率がほぼ同等(実施例1がGC純度99.4%で収率72%、比較例1がGC純度99.2%で収率73%)であるが、式(2)で表されるクロロシラン化合物と塩化物イオン濃度は、実施例1のほうが比較例1よりも明らかに低い値が得られた。

[0075] 実施例1と比較例1では、共通して合成例1で得られた原料を用いていることから、本発明の範疇である実施例1のほうが塩素含有不純物の低減方法としてより有効であることが明らかとなった。

[0076] [合成例2]

1Lの攪拌機付きオートクレーブに、ジクロロ(メチル)フェニルシラン

325 g (1.70 mol)、塩化アルミニウム5.70 g (0.0425 mol)を加えた。次いで、窒素置換を実施したのち、内温を5~15℃に維持しながら、ヘキサフルオロアセトン271 g (1.63 mol)を5時間かけて加え、その後12時間攪拌を継続した。反応終了後、温度計、メカニカルスターラー、ジムロート還流管を備え付け、乾燥窒素雰囲気下に置換した容量3 Lのガラス反応装置に、反応液を移し、フラスコ内容物を攪拌しながら60℃に加熱した。その後窒素バブリングさせながら、滴下ポンプを用いて無水エタノール251 g (5.44 mol)を3時間かけて滴下し、塩化水素除去を行いながらアルコキシ化反応を行った。その後、減圧ポンプを用いて過剰量のエタノールを留去した。得られた混合物に対して水洗操作を行うことで、3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-ジエトキシ(メチル)シリルベンゼンを含む混合物514 g (GC area%: 1-3置換体(メタ体)=79.9%、1-4置換体(パラ体)=6.2%、ジエトキシ(メチル)フェニルシラン=4.4%、その他:9.5%)を得た。得られた混合物中、式(2)で表されるクロロシラン化合物である3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-クロロ(ジエトキシ)メチルシリルベンゼンはGCにて検出されず(すなわち、検出下限の10質量ppm未満)、塩化物イオン濃度は6.8 ppmであった。

[0077] [実施例2]

合成例2で得られた3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-ジエトキシ(メチル)シリルベンゼンを含む混合物200 gに対して、蒸留温度97~107℃、減圧度0.5 kPaにて単蒸留を行い、得られた留分を再度、蒸留段数15段の蒸留装置を用いて蒸留温度103~106℃、減圧度0.5 kPaにて精密蒸留を行うことで、3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-ジエトキシ(メチル)シリルベンゼン(メタ体:GC純度99.9%)、4-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ

イソプロピル) −ジエトキシ (メチル) シリルベンゼン (パラ体 : GC純度 0.1%) を固体として 110 g (収率 55%) 得た。式 (2) で表されるクロロシラン化合物である 3 − (2 −ヒドロキシ − 1, 1, 1, 3, 3, 3 −ヘキサフルオロイソプロピル) −クロロ (エトキシ) メチルシリルベンゼンは GC にて検出されず (すなわち、検出下限の 10 質量 ppm 未満)、塩化物イオン濃度は 9.3 ppm であった。

[0078] [実施例 3]

実施例 1 に記載の方法にて別途合成した 3 − (2 −ヒドロキシ − 1, 1, 1, 3, 3, 3 −ヘキサフルオロイソプロピル) −トリエトキシシリルベンゼン (メタ体 : GC純度 99.4%)、4 − (2 −ヒドロキシ − 1, 1, 1, 3, 3, 3 −ヘキサフルオロイソプロピル) −トリエトキシシリルベンゼン (パラ体 : GC純度 0.5%) の混合物 (塩化物イオン濃度 = 2.5 ppm) 30 g (74 mmol)、水、4.2 g (233 mmol)、酢酸、0.2 g (3 mmol) を加え、75°C で 24 時間攪拌することで、HFIP 基含有ポリシロキサン高分子化合物を得た。GPC を測定した結果、Mw = 1970 であり、塩化物イオン濃度は 3.9 ppm であった。

[0079] [実施例 4]

ポリシロキサン高分子化合物を得るために、先述のとおり重縮合反応を進行させる目的で反応溶媒を用いることもできる。実施例 1 に記載の方法にて別途合成した 3 − (2 −ヒドロキシ − 1, 1, 1, 3, 3, 3 −ヘキサフルオロイソプロピル) −トリエトキシシリルベンゼン (メタ体 : GC純度 99.4%)、4 − (2 −ヒドロキシ − 1, 1, 1, 3, 3, 3 −ヘキサフルオロイソプロピル) −トリエトキシシリルベンゼン (パラ体 : GC純度 0.5%) の混合物 (塩化物イオン濃度 = 2.5 ppm) 28 g に反応溶媒としてエタノール 12 g を加え、70 質量% のエタノール溶液 (塩化物イオン濃度は 1.7 ppm) とした後、実施例 3 と同様の手順でポリシロキサン高分子を得られることが確認できた。反応後に GPC を測定した結果、Mw = 1850 であり、塩化物イオン濃度は 2.7 ppm であった。

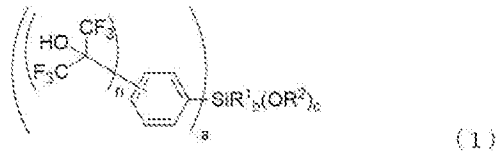
## [0080] [実施例5]

同様に、実施例1に記載の方法にて別途合成した3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(メタ体:GC純度99.4%)、4-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン(パラ体:GC純度0.5%)の混合物(塩化物イオン濃度=2.5ppm)28gに反応溶媒としてトルエン12gを加え、70質量%のトルエン溶液(塩化物イオン濃度は1.0ppm)とした後、実施例3と同様の手順でポリシロキサン高分子を得られることが確認できた。反応後にGPCを測定した結果、 $M_w=1620$ であり、塩化物イオン濃度は1.6ppmであった。

## 請求の範囲

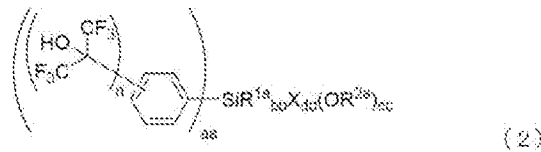
[請求項1] 下記式（1）で表されるケイ素化合物と、下記式（2）で表されるハロゲン化シラン化合物とを含み、前記式（2）で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が0質量ppmよりも多く、1000質量ppm以下である、ケイ素化合物。

[化1]



（前記式（1）中、 $R^1$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基であり、 $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基であり、 $n$ は1～5の整数であり、 $a$ は1以上3以下の整数、 $b$ は0以上2以下の整数、 $c$ は1以上3以下の整数であり、 $a + b + c = 4$ である。）

[化2]

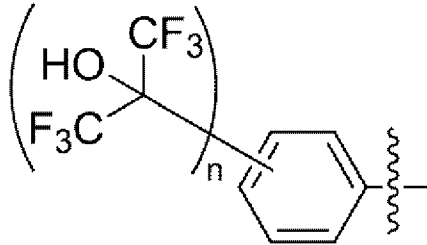


（前記式（2）中、 $R^{1a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基であり、 $R^{2a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基であり、 $X$ は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 $n$ は1～5の整数であり、 $aa$ は1以上3以下の整数、 $bb$ は0以上2以下の整数、 $cc$ は0以上2以下の整数、 $dd$ は1以上3以下の整数であり、 $aa + bb + cc + dd = 4$ である。）

[請求項2] 前記ハロゲン化シラン化合物の含有量の上限が100質量ppm以下であることを特徴とする、請求項1に記載のケイ素化合物。

[請求項3] 前記式(1)及び前記式(2)中の

[化3]

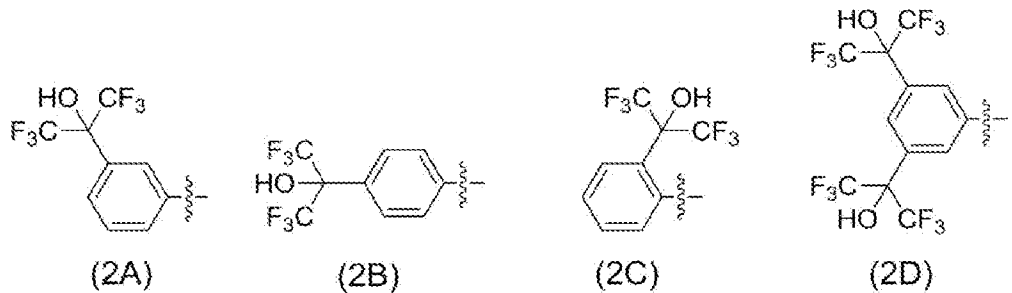


(波線と交差する線分は結合手を表す。)

で表される基が、

下記式(2A)～(2D)で表される基からなる群から選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のケイ素化合物。

[化4]



(それぞれ、波線と交差する線分は結合手を表す。)

[請求項4] 前記 a a が1である、請求項1～3の何れか1項に記載のケイ素化合物。

[請求項5] 前記 d d が1である、請求項1～4の何れか1項に記載のケイ素化合物。

[請求項6] 前記 R<sup>2a</sup> がメチル基又はエチル基である、請求項1～5の何れか1項に記載のケイ素化合物。

[請求項7] 前記ハロゲン化シラン化合物が、前記 a a が1であり、前記 b b が0であり、前記 d d が1又は2であり、前記 c c が1又は2であり、前

記 R<sup>2a</sup>がメチル基又はエチル基である前記式(2)で表される化合物である、請求項1~3の何れか1項に記載のケイ素化合物。

[請求項8] 前記式(2A)で表される基で構成される前記式(1)で表されるケイ素化合物(メタ体)の含有量をX<sub>a</sub>モル、  
前記式(2B)で表される基で構成される前記式(1)で表されるケイ素化合物(パラ体)の含有量をY<sub>a</sub>モルとしたときに、

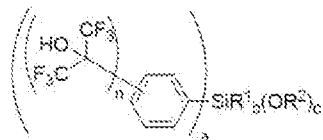
$$Y_a / (Y_a + X_a) < 0.10$$

の関係を満たすことを特徴とする、請求項3に記載のケイ素化合物。

[請求項9] ハロゲン化物イオン濃度が100質量ppm以下である、請求項1~8の何れか1項に記載のケイ素化合物。

[請求項10] 少なくとも下記式(1)で表されるケイ素化合物、及び、下記式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物を含む混合物を蒸留して、式(1)で表されるケイ素化合物と、式(1)で表されるケイ素化合物よりも低沸点成分を含む第1の混合物を回収する第1の蒸留工程と、第1の工程で得られた、前記第1の混合物を蒸留して、式(1)で表されるケイ素化合物を回収する第2の蒸留工程と、を含み、式(2)で表されるハロゲン化シラン化合物の含有量が1000質量ppm以下である、ことを特徴とする、ケイ素化合物の製造方法。

[化5]

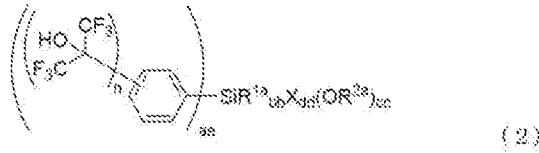


(1)

(前記式(1)中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1以上10以下のフルオロアルキル基であり、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上5以下のアルキル基であり、nは1~5の整数であり、a

は 1 以上 3 以下の整数、 b は 0 以上 2 以下の整数、 c は 1 以上 3 以下の整数であり、  $a + b + c = 4$  である。) )

[化6]



(前記式 (2) 中、  $R^{1a}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、フェニル基、又は炭素数 1 以上 10 以下のフルオロアルキル基であり、  $R^{2a}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 n は 1 ~ 5 の整数であり、 a a は 1 以上 3 以下の整数、 b b は 0 以上 2 以下の整数、 c c は 0 以上 2 以下の整数、 d d は 1 以上 3 以下の整数であり、  $a a + b b + c c + d d = 4$  である。)

- [請求項11] 請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載のケイ素化合物を重合してなるポリシロキサン。
- [請求項12] ハロゲン化物イオン濃度が 1 0 0 0 質量 p p m 以下である、請求項 1 に記載のポリシロキサン。
- [請求項13] 請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載のケイ素化合物を重合する、ポリシロキサンの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003177

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C07F 7/18</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/24</i> (2006.01)i FI: C07F7/18 F CSP; C08G77/24  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F7/18; C08G77/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/090746 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 07 May 2020 (2020-05-07) paragraphs [0226]-[0261], [0278]-[0301], [0308]-[0387]	1-13
X	WO 2019/167770 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 06 September 2019 (2019-09-06) paragraphs [0063]-[0092], [0120]-[0128], [0132]-[0139]	1-13
A	JP 2014-156461 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 28 August 2014 (2014-08-28) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2015-129908 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 16 July 2015 (2015-07-16) entire text, all drawings	1-13
<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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>01 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 March 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/003177**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/090746	A1	07 May 2020	US 2021/0395461 A1 paragraphs [0272]-[0319], [0348]-[0377], [0379]-[0496] CN 113166548 A KR 10-2021-0084595 A	
WO	2019/167770	A1	06 September 2019	US 2021/0061827 A1 paragraphs [0107]-[0148], [0190]-[0209], [0214]-[0222] CN 111819183 A KR 10-2020-0125664 A	
JP	2014-156461	A	28 August 2014	WO 2014/112584 A1 entire text, all drawings	
JP	2015-129908	A	16 July 2015	US 2016/266491 A1 entire text, all drawings WO 2015/064509 A1 CN 105706000 A KR 10-2016-0078486 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 7/18(2006.01)i; C08G 77/24(2006.01)i FI: C07F7/18 F CSP; C08G77/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07F7/18; C08G77/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/090746 A1 (セントラル硝子株式会社) 07.05.2020 (2020-05-07) [0226]-[0261], [0278]-[0301], [0308]-[0387]	1-13
X	WO 2019/167770 A1 (セントラル硝子株式会社) 06.09.2019 (2019-09-06) [0063]-[0092], [0120]-[0128], [0132]-[0139]	1-13
A	JP 2014-156461 A (セントラル硝子株式会社) 28.08.2014 (2014-08-28) 全文, 全図	1-13
A	JP 2015-129908 A (セントラル硝子株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) 全文, 全図	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.03.2022	国際調査報告の発送日 22.03.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 二星 陽帥 4H 1587 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/003177

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/090746	A1	07.05.2020	US	2021/0395461	A1	
					[0272]-[0319], [0348]- [0377], [0379]-[0496]		
				CN	113166548	A	
				KR	10-2021-0084595	A	
WO	2019/167770	A1	06.09.2019	US	2021/0061827	A1	
					[0107]-[0148], [0190]- [0209], [0214]-[0222]		
				CN	111819183	A	
				KR	10-2020-0125664	A	
JP	2014-156461	A	28.08.2014	WO	2014/112584	A1	
					全文, 全図		
JP	2015-129908	A	16.07.2015	US	2016/266491	A1	
					全文, 全図		
				WO	2015/064509	A1	
				CN	105706000	A	
				KR	10-2016-0078486	A	