(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
2018年11月29日(29.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/216807 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/020197

(22) 国際出願日： 2018年5月25日(25.05.2018)

(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 2017-103709 2017年5月25日(25.05.2017) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(**NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

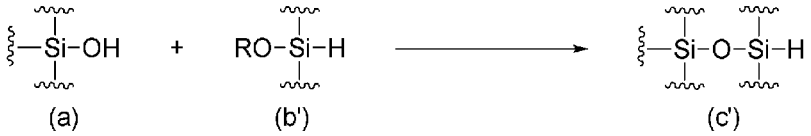
(72) 発明者: 佐藤 靖(**SATOH, Yasushi**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 五十嵐 正安(**IGARASHI, Masayasu**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦(**SATO, Kazuhiko**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 島田 茂(**SHIMADA, Shigeru**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 平川 明，外(**HIRAKAWA, Akira** et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目４番１０号 アクロポリス２１ビル８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, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) **Title:** ORGANOSILOXANE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： オルガノシロキサン及びその製造方法



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide an organosiloxane production method capable of efficiently producing an organosiloxane having a hydrosilyl group or both an alkoxysilyl group and a hydrosilyl group. This organosiloxane production method comprises a reaction step of reacting a silanol having a structure represented by formula (a) with an alcoxyhydrosilane having a structure represented by formula (b') to generate an organosiloxane represented by formula (c'), and is characterized in that the reaction step is performed in the presence of at least one solvent selected from the group consisting of a hydrocarbon solvent, an amide solvent, an ether solvent, and a nitrile solvent and in the absence of catalysts. (In formulae (b') and (c'), R represents a C1-C20 hydrocarbon group optionally containing a heteroatom.)

(57) 要約：ヒドロシリル基またはアルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノシロキサンを効率良く製造することができるオルガノシロキサンの製造方法を提供することを目的とする。下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ'）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ'）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程を含むオルガノシロキサンの製造方法であって、前記反応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、エーテル溶媒、及びニトリル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする、オルガノシロキサンの製造方法。（式（ｂ'）及び（ｃ'）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

WO 2018/216807 A1

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(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 ： オルガノシロキサン及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オルガノシロキサン及びその製造方法に関し、より詳しくはヒドロシリル基またはアルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノ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（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）は、有機骨格である炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合や炭素－酸素（Ｃ－Ｏ）結合よりも結合エネルギーが大きく、耐熱性、耐候性等に優れることが知られている。そのためオルガノシロキサンは、シリコーンオイルやシリコーンゴム等に利用され、また有機無機ハイブリット素材の原料としても注目されている重要な化合物である。また、オルガノシロキサンの中でも、ヒドロシリル基を有するオルガノシロキサンは、ヒドロシリル基がヒドロシリル化等に利用できることから、特に有用な化合物である。さらに、オルガノシロキサンの中でも、アルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノシロキサンは、アルコキシシリル基が加水分解・脱水縮合反応等に、ヒドロシリル基がヒドロシリル化等に利用できることから、特に有用な化合物である。

[0003] アルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノシロキサンの製造方法としては、水酸化マグネシウム（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）や水酸化カルシウム（Ｃａ（ＯＨ）$_2$）等の周期表第２族元素の水酸化物等を触媒として、シラノールとアルコキシヒドロシラン等を縮合する方法が報告されている（特許文献１参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－１６７０９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、ヒドロシリル基またはアルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノシロキサンを効率良く製造することができるオルガノシロキサンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

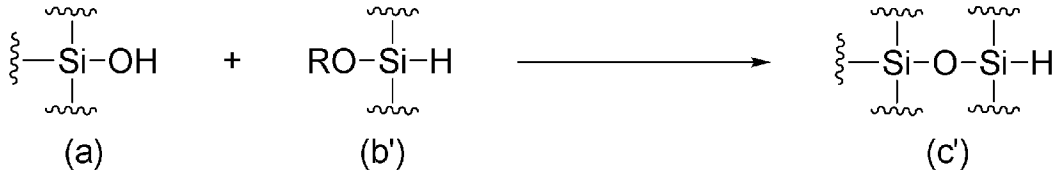
[0006] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の溶媒の存在下、かつ触媒の非存在下でシラノールとアルコキシヒドロシランを反応させることにより、オルガノシロキサンを効率良く製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0007] ＜１＞ 下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ’）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程を含むオルガノシロキサンの製造方法であって、

前記反応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、エーテル溶媒、及びニトリル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする、オルガノシロキサンの製造方法。

[化1]



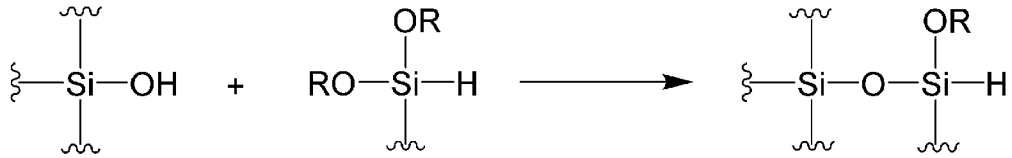
（式（ｂ’）及び（ｃ’）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

＜２＞ 下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程を含むオルガノシロキサン

の製造方法であって、

前記反応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、及びエーテル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする、オルガノシロキサンの製造方法。

[化2]

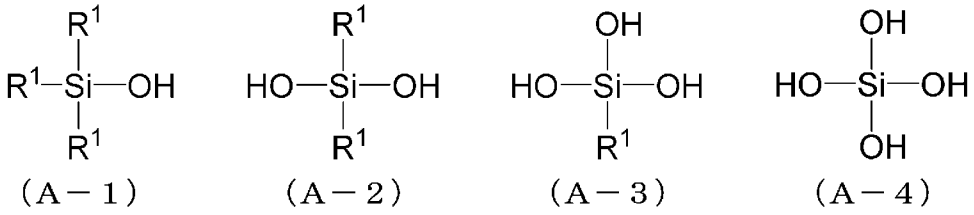


（ａ） （ｂ） （ｃ）

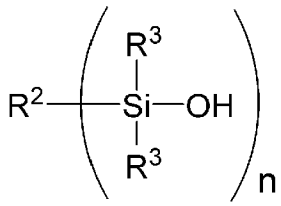
（式（ｂ）及び（ｃ）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

＜３＞ 前記シラノールが、下記式（Ａ－１）～（Ａ－５）の何れかで表される化合物である、＜１＞又は＜２＞に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

[化3]



（Ａ－１） （Ａ－２） （Ａ－３） （Ａ－４）

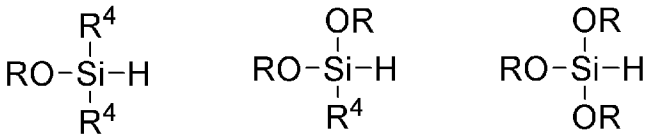


（Ａ－５）

（式（Ａ－１）～（Ａ－５）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

＜４＞　前記アルコキシヒドロシランが、下記式（Ｂ－１）、（Ｂ－２）又は（Ｂ－３）で表される化合物である、＜１＞又は＜３＞に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

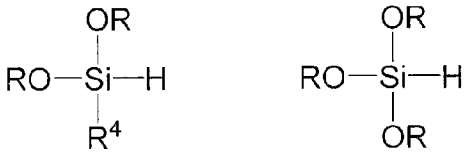
[化4]



（式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）中、R^4はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

＜５＞　前記アルコキシヒドロシランが、下記式（Ｂ－２）又は（Ｂ－３）で表される化合物である、＜２＞又は＜３＞に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

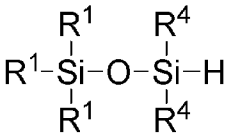
[化5]



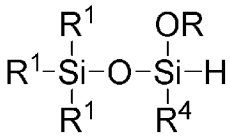
（式（Ｂ－２）及び（Ｂ－３）中、R^4はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

＜６＞　前記オルガノシロキサンが、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表される化合物である、＜１＞～＜５＞の何れかに記載のオルガノシロキサンの製造方法。

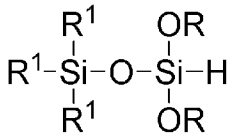
[化6]



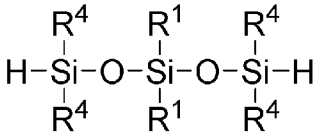
(C - 1)



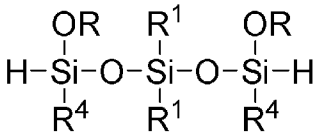
(C - 2)



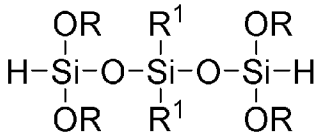
(C - 3)



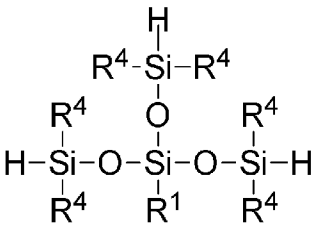
(C - 4)



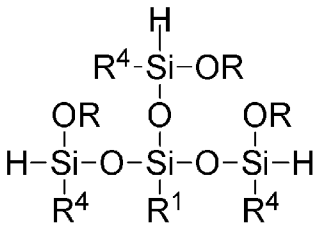
(C - 5)



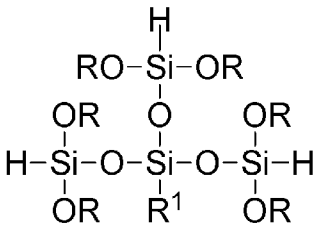
(C - 6)



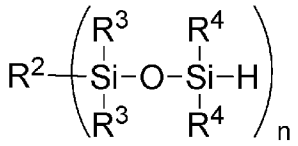
(C - 7)



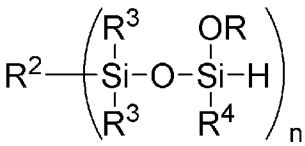
(C - 8)



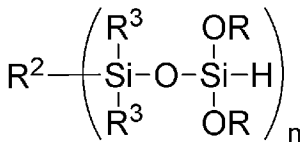
(C - 9)



(C - 10)



(C - 11)



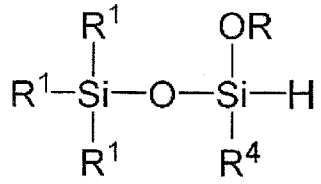
(C - 12)

（式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

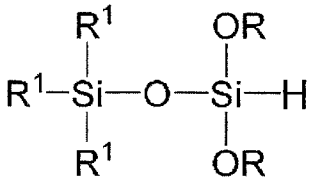
＜７＞　前記オルガノシロキサンが、下記式（Ｃ－２）、（Ｃ－３）、（Ｃ

－５）、（Ｃ－６）、（Ｃ－１１）及び（Ｃ－１２）の何れかで表される化合物である、＜２＞、＜３＞、及び＜５＞の何れかに記載のオルガノシロキサンの製造方法。

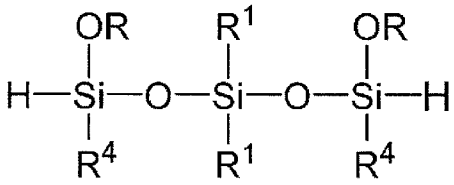
[化7]



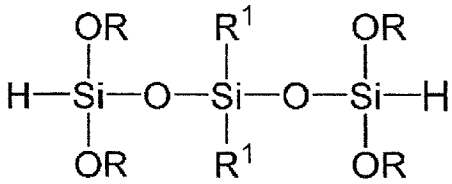
（Ｃ－２）



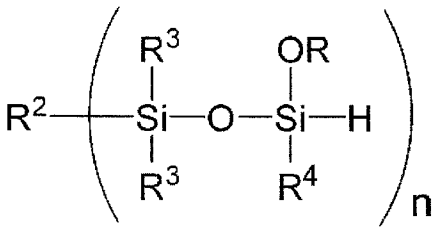
（Ｃ－３）



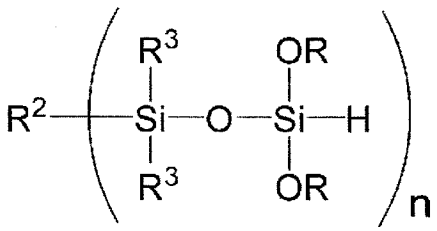
（Ｃ－５）



（Ｃ－６）



（Ｃ－11）



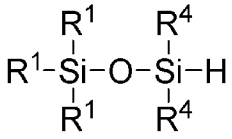
（Ｃ－12）

（式（Ｃ－２）、（Ｃ－３）、（Ｃ－５）、（Ｃ－６）、（Ｃ－１１）及び（Ｃ－１２）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

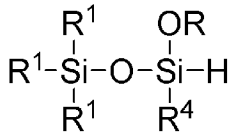
＜８＞　前記反応工程が、芳香族炭化水素溶媒の存在下で行われる工程である、＜１＞～＜７＞の何れかに記載のオルガノシロキサンの製造方法。

＜９＞　下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表されるオルガノシロキサン。

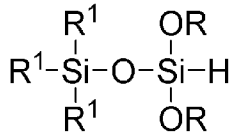
[化8]



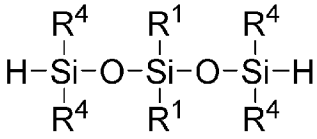
(C - 1)



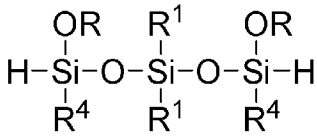
(C - 2)



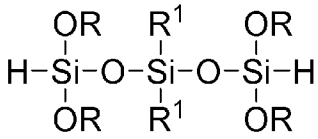
(C - 3)



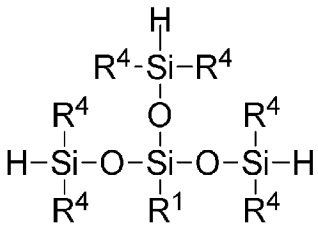
(C - 4)



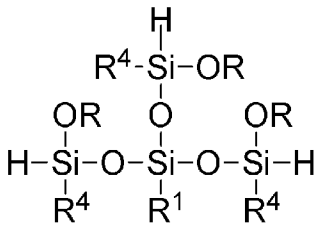
(C - 5)



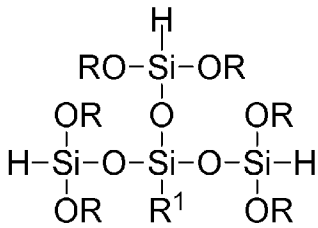
(C - 6)



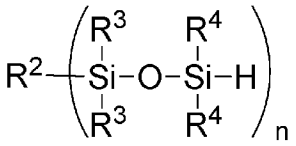
(C - 7)



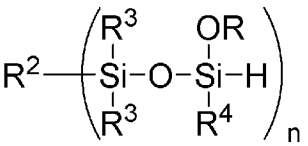
(C - 8)



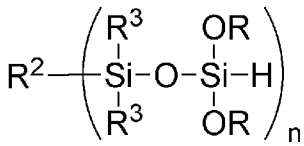
(C - 9)



(C - 10)



(C - 11)



(C - 12)

（式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す

。）

発明の効果

[0008] 本発明によれば、オルガノシロキサンを効率良く製造することができる。

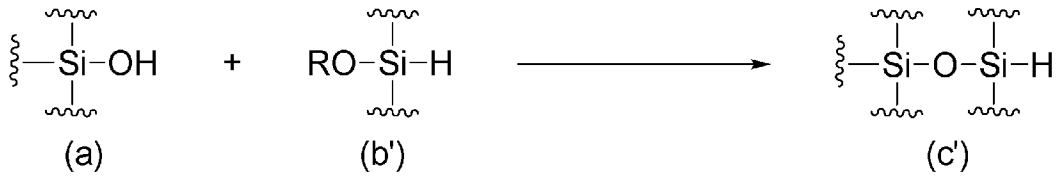
発明を実施するための形態

[0009] 本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0010] ＜オルガノシロキサンの製造方法＞

本発明の一態様であるオルガノシロキサンの製造方法（以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。）は、下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ’）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程（以下、「反応工程」と略す場合がある。）を含む方法であり、反応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、エーテル溶媒、及びニトリル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする。

[化9]

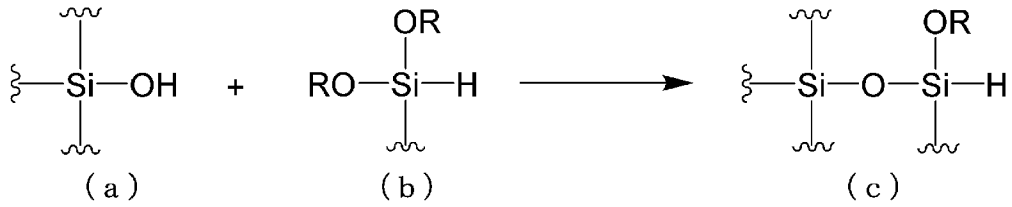


（式（ｂ’）及び（ｃ’）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

[0011] また、本発明の一態様であるオルガノシロキサンの製造方法（以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。）は、下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程（以下、「反応工程」と略す場合がある。）を含む方法であり、反

応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、エーテル溶媒、及びニトリル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする。

[化10]



（ａ） （ｂ） （ｃ）

（式（ｂ）及び（ｃ）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

本発明者らは、ヒドロシリル基またはアルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノシロキサンを効率良く製造することができる方法を求めて検討を重ねた結果、炭化水素溶媒等の特定の溶媒の存在下、かつ触媒の非存在下でシラノールとアルコキシヒドロシランを反応させることにより、オルガノシロキサンを効率良く製造することができることを見出したのである。本発明の製造方法は、反応工程が「触媒の非存在下」で行われるため、触媒を除去するための精製が必要なく、溶媒を留去するだけで高純度のオルガノシロキサンを製造することもできる。また、溶媒が炭化水素溶媒等であると、シラノールやヒドロシランに配位せず反応性に影響を与えないためオルガノシロキサンが収率良く生成するものと考えられる。

なお、式（ａ）、（ｂ’）、（ｂ）、（ｃ’）及び（ｃ）中の波線は、その先の構造が任意であることを意味し、反応に関与しない官能基等を含んでいてもよいものとする。

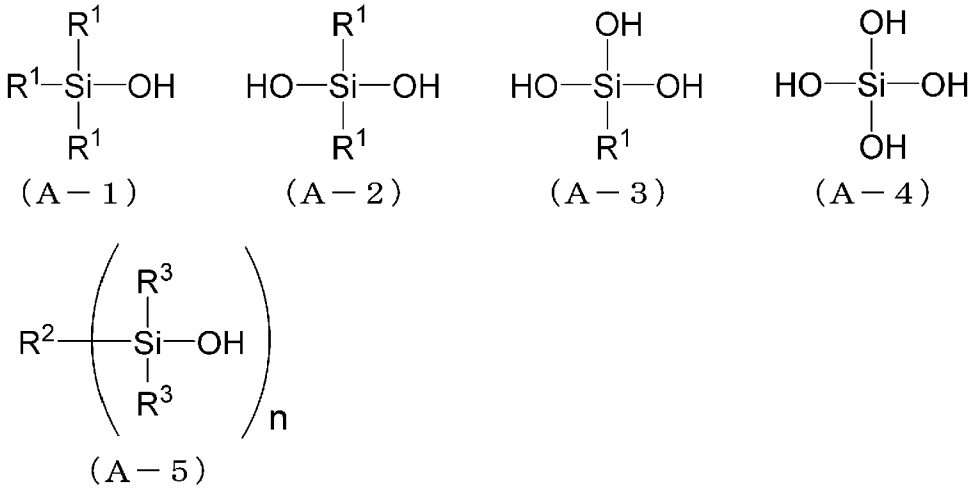
また、「触媒の非存在下」とは、式（ａ）で表される構造を有するシラノールと式（ｂ’）又は（ｂ）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランの縮合反応について触媒活性を示す化合物が存在しない系であることを意味し、例えば特許文献１に記載されているような水酸化マグネシウム（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）等を系中に添加しないことがこれに該当する。

加えて、「溶媒」は、反応工程の条件下において液体であり、反応工程の反応溶媒として利用できる化合物である。

以下、「式（ａ）で表される構造を有するシラノール」、「式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシラン」、「溶媒」、「反応工程」の条件、「式（ｃ’）で表されるオルガノシロキサン」等について詳細に説明する。なお、「式（ｂ）で表される構造を有するアルコキシヒドロシラン」は、「式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシラン」のうち、２又は３つのアルコキシ基を有するアルコキシヒドロシランであり、「式（ｃ）で表されるオルガノシロキサン」は、「式（ｃ’）で表されるオルガノシロキサン」のうち、アルコキシ基を有するオルガノシロキサンである。

[0012] 反応工程に使用する「式（ａ）で表される構造を有するシラノール」の具体的種類は、特に限定されず、製造目的であるオルガノシロキサンに応じて適宜選択すべきであるが、下記式（Ａ－１）～（Ａ－５）の何れかで表される化合物が挙げられる。

[化11]



（Ａ－１）　（Ａ－２）　（Ａ－３）　（Ａ－４）

（Ａ－５）

（式（Ａ－１）～（Ａ－５）中、R^1はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、R^2はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、R^3はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の

炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

式（Ａ－１）～（Ａ－５）中のＲ[1]は、それぞれ独立して「ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基」を表しているが、「炭化水素基」は、分岐構造、環状構造、及び炭素－炭素不飽和結合（炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合）のそれぞれを有していてもよく、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基等の何れであってもよいものとする。

また、「ヘテロ原子を含んでいてもよい」とは、炭化水素基の水素原子がヘテロ原子、即ち、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等を含む１価の官能基で置換されていてもよいほか、炭化水素基の炭素骨格内部の炭素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含む２価以上の官能基（連結基）で置換されていてもよいことを意味する。

Ｒ[1]の炭化水素基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒ[1]が芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。

Ｒ[1]に含まれる官能基や連結基としては、アミノ基（－Ｎ＜）、エーテル基（オキサ基、－Ｏ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。

Ｒ[1]としては、メチル基（－CH_3，－Ｍｅ）、エチル基（－C_2H_5，－Ｅｔ）、ｎ－プロピル基（－$^{n}C_3H_7$，－^{n}Ｐｒ）、ｉ－プロピル基（－$^{i}C_3H_7$，－^{i}Ｐｒ）、ｎ－ブチル基（－$^{n}C_4H_9$，－^{n}Ｂｕ）、ｔ－ブチル基（－$^{t}C_4H_9$，－^{t}Ｂｕ）、ｎ－ペンチル基（－$^{n}C_5H_{11}$）、ｎ－ヘキシル基（－$^{n}C_6H_{13}$，－^{n}Ｈｅｘ）、シクロヘキシル基（－$^{c}C_6H_{11}$，－Ｃｙ）、アリル基（－$CH_2CH=CH_2$）、ビニル基（－$CH=CH_2$）、フェニル基（－C_6H_5，－Ｐｈ）、４－メチルフェニル基（－$C_6H_4CH_3$）、３－トリフルオロプロピル基（－$C_2H_4CF_3$）、Ｎ－（ｔ－ブトキシカルボニル）ピリジル基等が挙げられる。

[0013] 式（Ａ－５）中のＲ[2]は、「ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基」を表しているが、「ヘテロ原子を含んでいてもよい」と「炭化水素基」はＲ[1]の場合と同義であり、「ｎ価の炭化水素基」はｎ個の結合位置を有する炭化水素基を意味する。

Ｒ[2]の炭化水素基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒ[2]が芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。

Ｒ[2]に含まれる官能基や連結基としては、アミノ基（－Ｎ＜）、エーテル基（オキサ基、－Ｏ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。

Ｒ[2]としては、メチレン基（－CH_2－）、エチレン基（－C_2H_4－）、ｎ－プロピレン基（－$^{n}C_3H_6$－）、ｉ－プロピレン基（－$^{i}C_3H_6$－）、ｎ－ブチレン基（－$^{n}C_4H_8$－）、ｎ－ペンチレン基（－$^{n}C_5H_{10}$－）、ｎ－ヘキシレン基（－$^{n}C_6H_{12}$－）、フェニレン基（－C_6H_4－）等が挙げられる。

[0014] 式（Ａ－５）中のＲ[3]は、それぞれ独立して「ヒドロキシル基」、又は「ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基」を表しているが、「ヘテロ原子を含んでいてもよい」と「炭化水素基」はＲ[1]の場合と同義である。

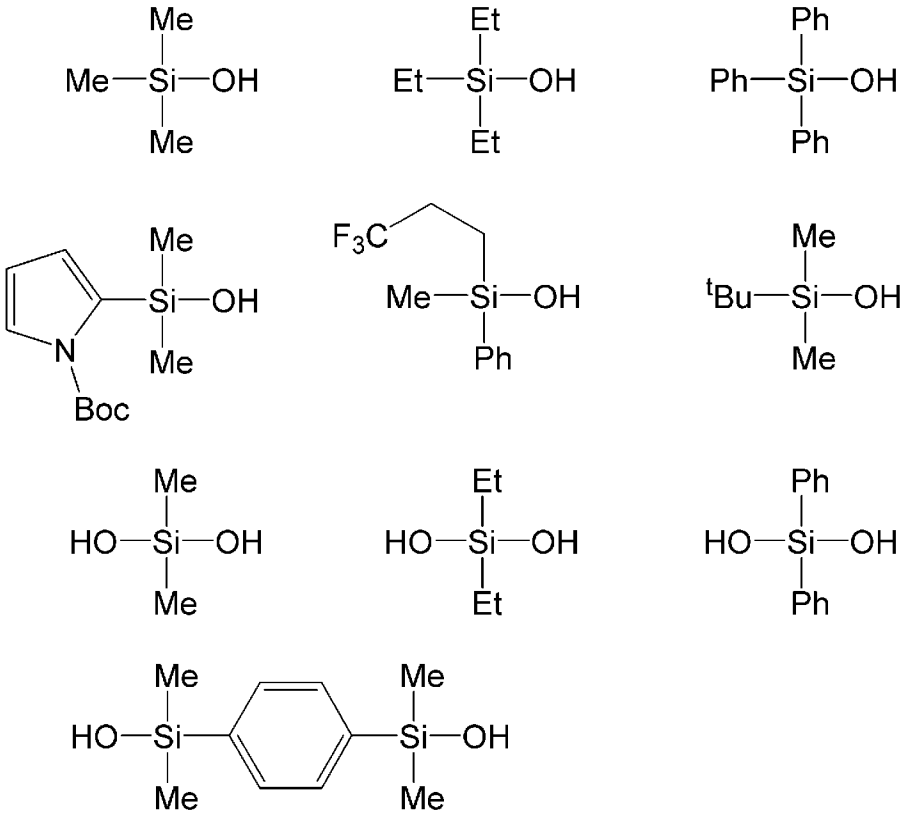
Ｒ[3]が炭化水素基である場合の炭化水素基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒ[3]が芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。

Ｒ[3]に含まれる官能基や連結基としては、アミノ基（－Ｎ＜）、ヒドロキシル基（－ＯＨ）、エーテル基（オキサ基、－Ｏ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。

R^3としては、ヒドロキシル基（－ＯＨ）、メチル基（－CH_3，－Ｍｅ）、エチル基（－C_2H_5，－Ｅｔ）、ｎ－プロピル基（－$^nC_3H_7$，－^{n}Ｐｒ）、ｉ－プロピル基（－$^iC_3H_7$，－^{i}Ｐｒ）、ｎ－ブチル基（－$^nC_4H_9$，－^{n}Ｂｕ）、ｔ－ブチル基（－$^tC_4H_9$，－^{t}Ｂｕ）、ｎ－ペンチル基（－$^nC_5H_{11}$）、ｎ－ヘキシル基（－$^nC_6H_{13}$，－^{n}Ｈｅｘ）、シクロヘキシル基（－$^cC_6H_{11}$，－Ｃｙ）、アリル基（－$CH_2CH=CH_2$）、ビニル基（－$CH=CH_2$）、フェニル基（－C_6H_5，－Ｐｈ）等が挙げられる。

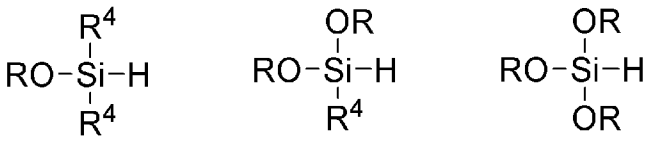
[0015] 式（ａ）で表される構造を有するシラノールとしては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[化12]



[0016] 反応工程に使用する「式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシラン」の具体的種類は、特に限定されず、製造目的であるオルガノシロキサンに応じて適宜選択すべきであるが、下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）の何れかで表される化合物が挙げられる。

[化13]



(B - 1) (B - 2) (B - 3)

（式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）中、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）中のＲ[4]は、それぞれ独立して「ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基」を表しているが、「ヘテロ原子を含んでいてもよい」と「炭化水素基」はＲ[1]の場合と同義である。

Ｒ[4]の炭化水素基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒ[4]が芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。

Ｒ[4]に含まれる官能基や連結基としては、アミノ基（－Ｎ＜）、エーテル基（オキサ基、－Ｏ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。

Ｒ[4]としては、メチル基（－CH_3，－Ｍｅ）、エチル基（－C_2H_5，－Ｅｔ）、ｎ－プロピル基（－$^nC_3H_7$，－^{n}Ｐｒ）、ｉ－プロピル基（－$^iC_3H_7$，－^{i}Ｐｒ）、ｎ－ブチル基（－$^nC_4H_9$，－^{n}Ｂｕ）、ｔ－ブチル基（－$^tC_4H_9$，－^{t}Ｂｕ）、ｎ－ペンチル基（－$^nC_5H_{11}$）、ｎ－ヘキシル基（－$^nC_6H_{13}$，－^{n}Ｈｅｘ）、シクロヘキシル基（－$^cC_6H_{11}$，－Ｃｙ）、アリル基（－$CH_2CH=CH_2$）、ビニル基（－$CH=CH_2$）、フェニル基（－C_6H_5，－Ｐｈ）、４－メチルフェニル基（－$C_6H_4CH_3$）等が挙げられる。

[0017] 式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）中のＲは、それぞれ独立して「ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基」を表しているが、「ヘテロ原子を含んでいてもよい」と「炭化水素基」はＲ[1]の場合と同義である。

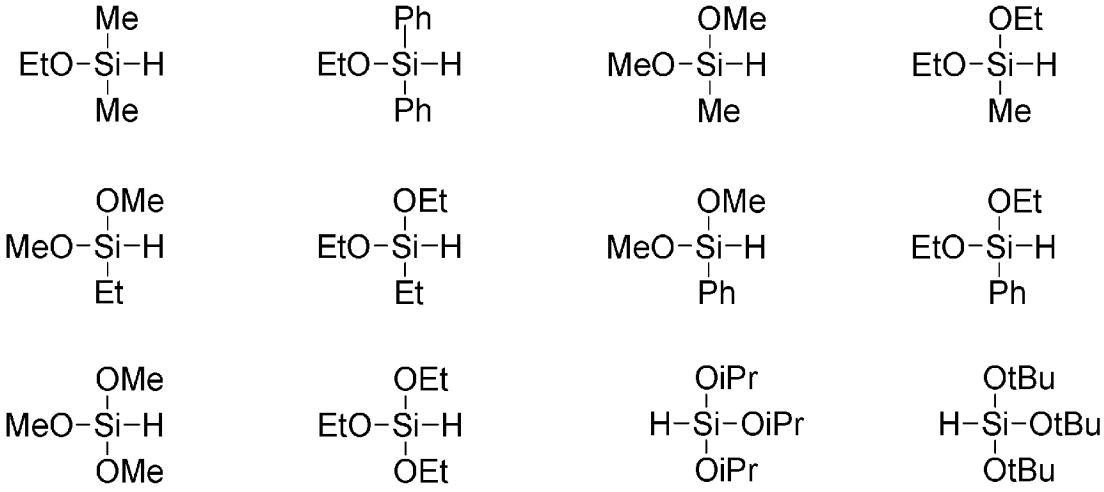
Ｒの炭化水素基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒが芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。

Ｒに含まれる官能基や連結基としては、アミノ基（－Ｎ＜）、エーテル基（オキサ基、－Ｏ－）、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。

Ｒとしては、メチル基（－CH_3，－Ｍｅ）、エチル基（－C_2H_5，－Ｅｔ）、ｎ－プロピル基（－$^nC_3H_7$，－^{n}Ｐｒ）、ｉ－プロピル基（－$^iC_3H_7$，－^{i}Ｐｒ）、ｎ－ブチル基（－$^nC_4H_9$，－^{n}Ｂｕ）、ｔ－ブチル基（－$^tC_4H_9$，－^{t}Ｂｕ）、ｎ－ペンチル基（－$^nC_5H_{11}$）、ｎ－ヘキシル基（－$^nC_6H_{13}$，－^{n}Ｈｅｘ）、シクロヘキシル基（－$^cC_6H_{11}$，－Ｃｙ）、アリル基（－$CH_2CH=CH_2$）、ビニル基（－$CH=CH_2$）、フェニル基（－C_6H_5，－Ｐｈ）、４－メチルフェニル基（－$C_6H_4CH_3$）等が挙げられる。

[0018] 式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランとしては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[化14]



[0019] 反応工程における式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランの使用量は、式（ａ）で表される構造を有するシラノールのシラノール

基に対して物質量換算で、通常０．０１当量以上、好ましくは０．１当量以上、より好ましくは０．５当量以上であり、通常１０当量以下、好ましくは５当量以下、より好ましくは２当量以下である。上記範囲内であると、オルガノシロキサンがより収率良く生成し易くなる。

[0020] 反応工程に使用する「溶媒」は、「炭化水素溶媒、アミド溶媒、エーテル溶媒、及びニトリル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種」であるが、「炭化水素溶媒」、「アミド溶媒」、「エーテル溶媒」、「ニトリル溶媒」等の具体的種類は、特に限定されず、反応温度等に応じて適宜選択することができる。

炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン等の飽和炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒等が挙げられる。

アミド溶媒としては、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、テトラメチル尿素（ＴＭＵ）等が挙げられる。

エーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、１，４－ジオキサン、１，２-ジメトキシエタン（ＤＭＥ）等が挙げられる。

ニトリル溶媒としては、アセトニトリル（CH_3CN）、アクリロニトリル（ＡＮ）、トリクロロアセトニトリル、プロピオニトリル、ピバロニトリル（ｔ－ＢｕＣＮ）、イソブチロニトリル、ｎ－ブチロニトリル、メトキシアセトニトリル、２－メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、ｎ－バレロニトリル、ｎ－カプロニトリル、３－メトキシプロピオニトリル、３－エトキシプロピオニトリル、ｎ－ヘプタンニトリル、ベンゾニトリル（ＰｈＣＮ）、エチレンシアノヒドリン、スクシノニトリル、アセトンシアノヒドリン等が挙げられる。

この中でも、芳香族炭化水素溶媒が好ましく、ベンゼン、トルエンが特に好ましい。ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒であると、シラノールやヒドロシランと配位せず反応性に影響を与えないためオルガノシロキサ

ンがより収率良く生成し易くなる。また、ヒドロシランとして式（Ｂ１）で表されるヒドロシランを用いる場合、溶媒としてアセトニトリルなどのニトリル系溶媒を用いると、反応後の溶液にヘキサンなどの無極性溶媒を加え、生成物の回収を収率良く行えるため、好ましい。

[0021] 反応工程における溶媒の使用量は、式（ａ）で表される構造を有するシラノールの濃度が、通常４ｍｏｌ／Ｌ以下となる量、好ましくは１．０ｍｏｌ／Ｌ以下となる量、より好ましくは０．５ｍｏｌ／Ｌ以下となる量である。上記の濃度であると、オルガノシロキサンがより収率良く生成し易くなる。

[0022] 反応工程の反応温度は、通常－５０℃以上、好ましくは０℃以上、より好ましくは２５℃以上であり、通常２００℃以下、好ましくは１００℃以下、シラノールの縮合反応やアルコキシヒドロシランの不均化反応などの副反応を抑制する観点から、より好ましくは２５℃以下である。

反応工程の反応時間は、通常７２時間以下、好ましくは４８時間以下、より好ましくは２４時間以下、特に好ましくは１６時間以下である。

反応工程は、通常窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行う。

上記範囲内であると、オルガノシロキサンがより収率良く生成し易くなる。

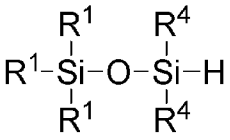
[0023] 本発明の製造方法は、反応工程以外の工程を含むものであってもよく、具体的な工程としては、反応工程で得られた反応混合物から溶媒を留去する溶媒留去工程（以下、「溶媒留去工程」と略す場合がある。）、反応工程又は溶媒留去工程で得られた反応混合物から目的のオルガノシロキサンを単離する精製工程（以下、「精製工程」と略す場合がある。）等が挙げられる。

なお、溶媒留去工程は、反応混合物を加熱する、及び／又は減圧下にさらす等のよって行うことが挙げられる。

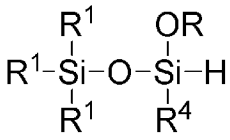
また、精製工程は、蒸留等によって行うことが挙げられる。

[0024] 反応工程によって生成するオルガノシロキサンの具体的種類は、特に限定されず、製造目的に応じて適宜選択することができるが、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表される化合物が挙げられる。

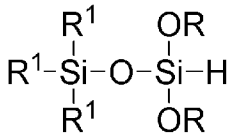
[化15]



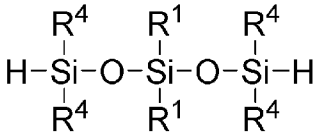
(C - 1)



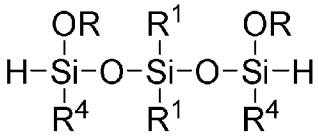
(C - 2)



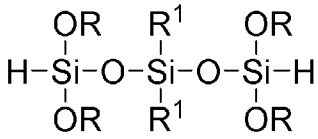
(C - 3)



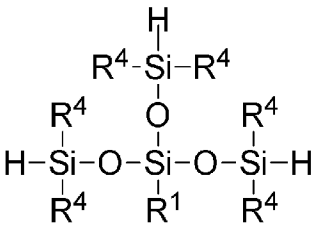
(C - 4)



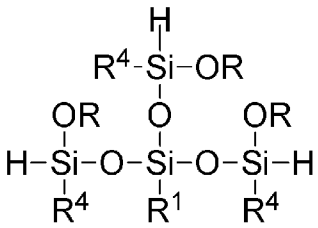
(C - 5)



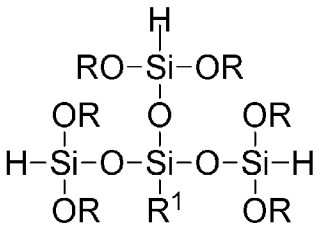
(C - 6)



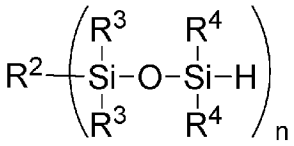
(C - 7)



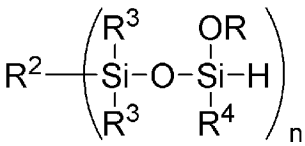
(C - 8)



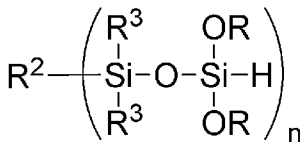
(C - 9)



(C - 10)



(C - 11)



(C - 12)

（式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

なお、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒは、「式（ａ）で表される構造を有するシ

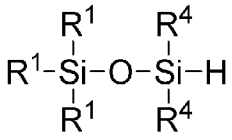
ラノール」、「式（ｂ）で表される構造を有するアルコキシヒドロシラン」のものと同義である。

式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表されるオルガノシロキサンの具体例として、例えば、実施例で製造した化合物（３）～（１８）が挙げられる。中でも、化合物（３）～（１４）、（１６）は、新規なオルガノシロキサンである。

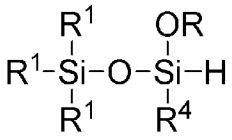
[0025] ＜オルガノシロキサン＞

反応工程によって式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表される化合物が生成することを前述したが、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表されるオルガノシロキサンも本発明の一態様である。

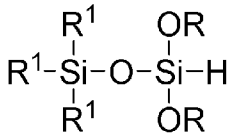
[化16]



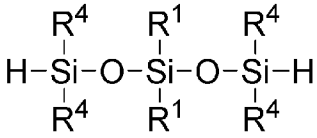
(C - 1)



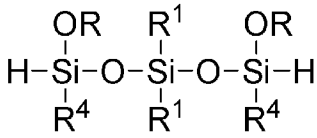
(C - 2)



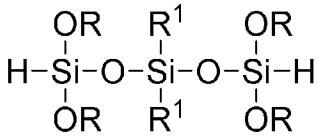
(C - 3)



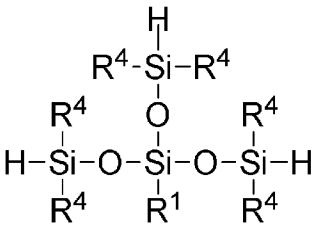
(C - 4)



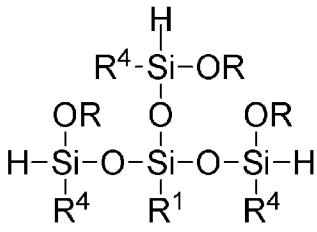
(C - 5)



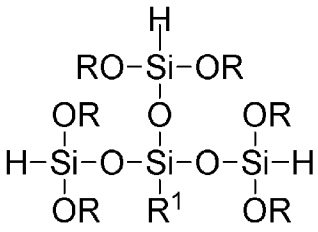
(C - 6)



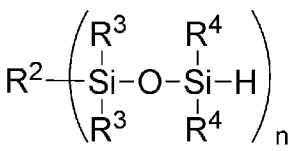
(C - 7)



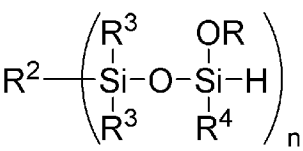
(C - 8)



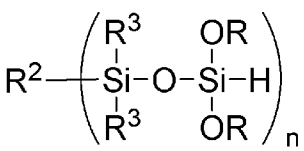
(C - 9)



(C - 10)



(C - 11)



(C - 12)

（式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）中、R^1はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、R^2はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、R^3はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、R^4はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

なお、R^1、R^2、R^3、R^4、Ｒは、「式（ａ）で表される構造を有するシラノール」、「式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシラン」のものと同義である。

式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表されるオルガノシロキサンの具体例として、例えば、実施例で製造した化合物（３）～（１４）、（１６）が挙げられる。

実施例

[0026] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0027] ＜実施例１＞

反応容器にトリエチルシラノール（６６．１ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）とトリエトキシシラン（８２．１ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）、トルエン（１ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、室温（ｒｔ、２５℃）で１６時間反応させたところ、下記反応式の生成物３が生成していることを確認した。なお、生成物の収率は、フェニルトリメチルシラン（６０．１ｍｇ、０．４ｍｍｏｌ）を内部標準として^{29}Ｓｉ－ＮＭＲを用いて算出した。生成物３の収率は３９％（表１参照）であった。

[0028] ＜実施例２＞

反応温度を５０℃に変更した以外、実施例１と同様の方法により、反応を

行った。オルガノシロキサン等の収率を表１に示す。

[0029] ＜実施例３＞

反応温度を８０℃に変更した以外、実施例１と同様の方法により、反応を行った。オルガノシロキサン等の収率を表１に示す。

[0030] ＜実施例４＞

反応温度を１００℃に変更した以外、実施例１と同様の方法により、反応を行った。オルガノシロキサン等の収率を表１に示す。

[0031] ＜実施例５＞

反応温度を１００℃に変更し、さらにトリエトキシシラン（$(EtO)_3SiH$）の使用量を０．７ｍｍｏｌに変更した以外、実施例１と同様の方法により、反応を行った。オルガノシロキサン等の収率を表１に示す。

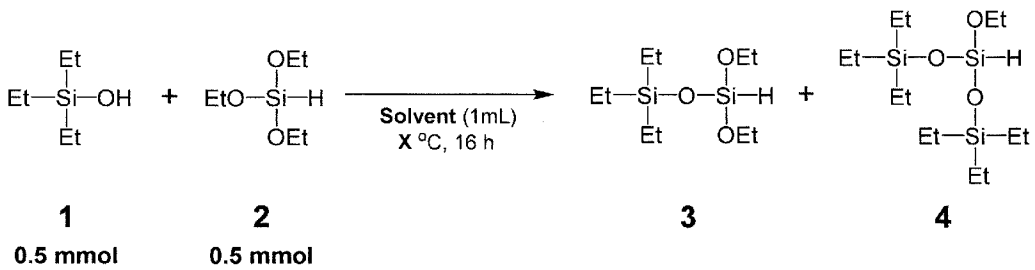
[0032] ＜実施例６＞

溶媒をジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）に変更した以外、実施例１と同様の方法により、反応を行った。オルガノシロキサン等の収率を表１に示す。

[0033] ＜比較例１＞

溶媒をエタノール（ＥｔＯＨ）に変更した以外、実施例１と同様の方法により、反応を行った。オルガノシロキサン等の収率を表１に示す。

[0034] [化17]



[0035]

[表1]

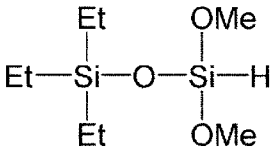
表１

	溶媒	反応温度	2の使用量	1の転化率	3の収率	4の収率
実施例1	トルエン	rt	0.5 mmol	39 %	39 %	0
実施例2		50 ℃		59 %	58 %	0
実施例3		80 ℃		92 %	75 %	12 %
実施例4		100 ℃		>99 %	79 %	17 %
実施例5		100 ℃	0.7 mmol	>99 %	90 %	8 %
実施例6	DMAc	rt	0.5 mmol	65 %	36 %	0%
比較例1	EtOH	rt	0.5 mmol	35%	19%	13%

＊1の転化率＝3の収率＋4の収率ではない。実施例6の場合は、3の他に構造不明のオルガノシロキサン化合物を生成する

[0036] ＜実施例７＞

[化18]



(5)

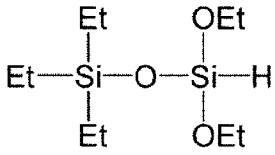
反応容器にトリエチルシラノール（６６１ｍｇ、５．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（１．２ｇ、１０．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（１０ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（５）の単離収率は７５％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 4.59, 3.40, 1.02, 0.61; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 49.9, 7.2, 6.8; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene

-d_6): δ 13.9, -63.7; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 222 (1) $[M]^+$, 193 (100), 191 (5), 131 (1), 107 (12), 31 (2), 29 (9)

[0037] ＜実施例８＞

[化19]



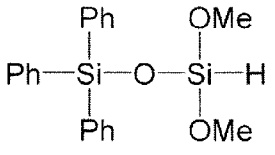
(3)

反応容器にトリエチルシラノール（３９７ｍｇ、３．０ｍｍｏｌ）、トリエトキシシラン（９８６ｍｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（３）の単離収率は８０％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 4.68, 3.79, 1.15, 1.04, 0.63; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 58.4, 18.8, 7.2, 6.8; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ 13.6, -66.5; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 250 (0) $[M]^+$, 235 (3), 221 (100), 205 (4), 135 (13), 119 (16), 45 (3), 29 (24)

[0038] ＜実施例９＞

[化20]



(6)

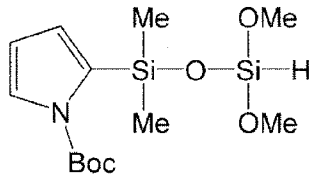
反応容器にトリフェニルシラノール（２７６ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（２４４ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（２ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、

エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（６）の単離収率は９３％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.77-7.78, 7.17-7.19, 4.74, 3.30; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 136.0, 135.8 , 130.7, 128.6, 50.1; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -17.8, -63.5; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 366 (40) [M] +, 335 (2), 289 (100), 259 (27), 107 (12), 91 (84), 77 (15), 31 (1)

[0039] ＜実施例１０＞

[化21]



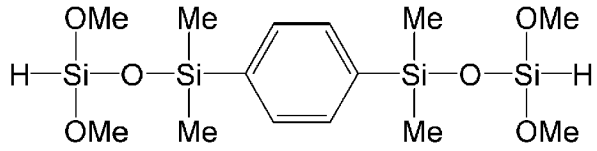
(7)

反応容器にＮ－Ｂｏｃ－２－（ヒドロキシジメチルシリル）ピロール（２４１ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（２４４ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（２ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（７）の単離収率は９０％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.34, 6.94-6.95 (m, 1H), 6.22, 4.69, 3.44 (s, 6H), 1.25, 0.65; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 150.7, 134.2, 125.5, 124.8, 113.2, 83.8, 49.9, 28.0, 2.1; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -7.1, -63.8; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 331 (11) [M]$^{+}$, 274 (4), 258 (12), 230 (16), 166 (7), 165 (22), 56 (100), 31 (2)

[0040] ＜実施例１１＞

[化22]



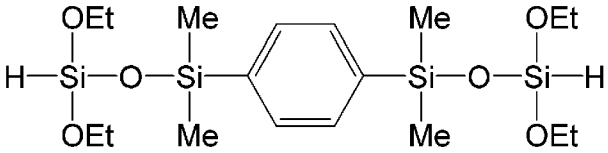
(8)

反応容器に１，４－ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン（４５３ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（９７８ｍｇ、８．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（１６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（８）の単離収率は８５％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.68, 4.58, 3.35, 0.39; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 140.8, 133.1, 49.9, 0.9; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ 0.9, -63.8; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 406 (6) [M]$^{+}$, 391 (100), 315 (4), 299 (5), 165 (39), 91 (5), 76 (1)

[0041] ＜実施例１２＞

[化23]



(9)

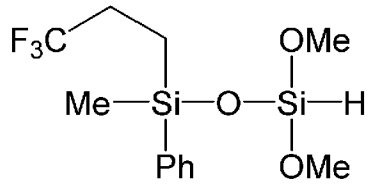
反応容器に１，４－ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン（４５３ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）、トリエトキシシラン（１．３ｇ、８．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（１６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲを用いて行った。化合物（９）の単離収率は７８％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.72, 3.74, 1.11, 0.42; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 141.0, 133.2., 58.6, 18.8, 1.0; ^{29}Si{^{1}H} NMR (

119 MHz, benzene-d_6): δ 0.5, -66.6

[0042] ＜実施例１３＞

[化24]



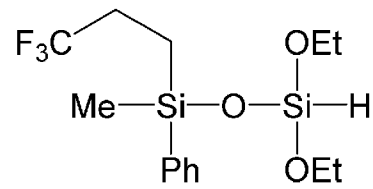
(10)

反応容器にメチル（フェニル）（３，３，３-トリフルオロプロピル）シラノール（７０３ｍｇ、３．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（７３３ｍｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１０）の単離収率は８６％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.45-7.47, 7.18-7.19, 4.51, 3.29, 1.97-2.06, 0.93-1.02, 0.23; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 136.8, 133.7, 130.7, 128.727, 128.725, 49.9, 28.6, 9.6, -1.3; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ 0.4, -63.2; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 323 (0) [M]$^{+}$, 247 (1), 245 (4), 227(100), 107 (7), 77 (9), 31 (1)

[0043] ＜実施例１４＞

[化25]



(11)

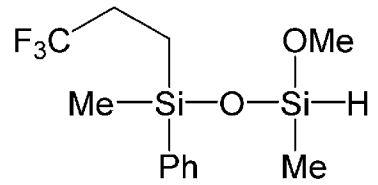
反応容器にメチル（フェニル）（３，３，３-トリフルオロプロピル）シラノール（７０３ｍｇ、３．０ｍｍｏｌ）、トリエトキシシラン（９８６ｍｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去

することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１１）の単離収率は８９％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.48-7.50, 7.18-7.19, 4.62, 3.68 (q, 4H, J = 7.0 Hz), 2.04-2.09, 1.07, 0.99-1.03, 0.26; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 136.9, 133.8, 131.5, 128.8, 128.7, 58.6, 28.7, 18.7, 9.7, -1.2; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ 0.1, -65.9; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 352 (0) [M]$^{+}$, 255 (100), 135 (2), 77 (15), 45 (6), 29 (28)

[0044] ＜実施例１５＞

[化26]



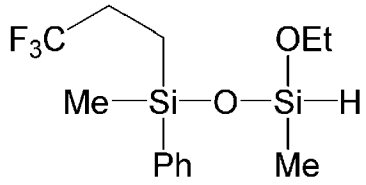
(12)

反応容器にメチル（フェニル）（３，３，３-トリフルオロプロピル）シラノール（７０３ｍｇ、３．０ｍｍｏｌ）、ジメトキシメチルシラン（６３７ｍｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１２）の単離収率は８７％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.42-7.43, 7.18-7.19, 4.83, 3.27, 1.94-1.99, 0.93-0.97, 0.19, 0.06; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 137.0, 133.7, 130.6, 128.712, 128.710, 50.9, 28.7, 18.7, 9.6, -0.8, -1.3; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -0.7, -22.5; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 308 (0) [M]$^{+}$, 211 (100), 91 (72), 77 (12), 69 (1), 31 (1)

[0045] ＜実施例１６＞

[化27]



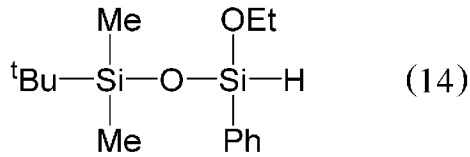
(13)

反応容器にメチル（フェニル）（３，３，３-トリフルオロプロピル）シラノール（７０３ｍｇ、３．０ｍｍｏｌ）、ジエトキシメチルシラン（８０６ｍｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１３）の単離収率は８９％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.43-7.44, 7.18-7.19, 4.89, 3.59(m, 2 H), 1.96-2.01, 1.06, 0.94-0.98, 0.21, 0.09; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, , benzene-d_6): δ 137.1, 133.7, 130.6, 128.73, 128.69, 59.5, 28.7, 18.7, 9.6, -0.4, -1.29; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -0.9, -25.0; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 322 (0) $[M]^{+}$, 225 (100), 217 (2), 105 (27), 89 (6), 77 (19), 45 (5), 29 (19)

[0046] ＜実施例１７＞

[化28]



(14)

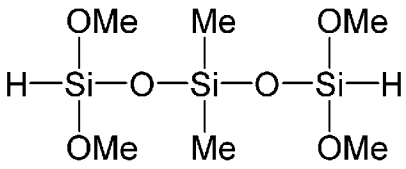
反応容器にｔｅｒｔ－ブチルジメチルシラノール（１３２ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）、ジエトキシフェニルシラン（１９６ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（２ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、４８時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよ

びＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１４）の単離収率は７９％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.73-7.75, 7.19-7.22, 5.31, 3.77, 1.14, 0.96, 0.12; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 135.9, 134.3, 131.0, 128.6, 59.5, 26.2, 18.82, 18.76, -2.6; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ 14.3, -39.1; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 282(0) [M]$^{+}$, 267 (2), 225 (100), 167 (2), 119 (74), 77 (2), 57 (2), 45 (3)

[0047] ＜実施例１８＞

[化29]



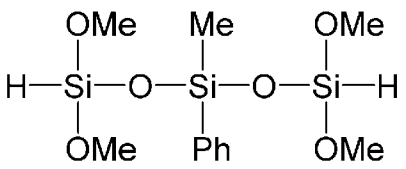
(15)

反応容器にジメチルシランジオール（４６１ｍｇ、５．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（４．９ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（２０ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１５）の単離収率は８０％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 4.55, 3.40, 0.22; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 49.9, 1.0; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -17.1, -64.4; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 272(5) [M]$^{+}$, 271 (22), 257 (100), 241 (26), 107 (3), 91 (7), 90 (2), 31 (3)

[0048] ＜実施例１９＞

[化30]



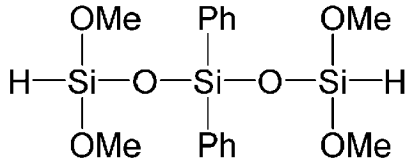
(16)

反応容器にメチルフェニルシランジオール（７７ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（４８９ｍｇ、４．０ｍｍｏｌ）、トルエン（２ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、２５℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１６）の単離収率は９７％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.76-7.79, 7.18-7.22, 4.62, 3.37, 0.47; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 136.8, 134.0, 130.8, 128.6, 50.0, -0.1; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -30.7, -64.3; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 334 (22) [M] +, 332 (64), 319 (100), 227 (13), 107 (6), 91 (90), 77 (6), 31 (2)

[0049] ＜実施例２０＞

[化31]



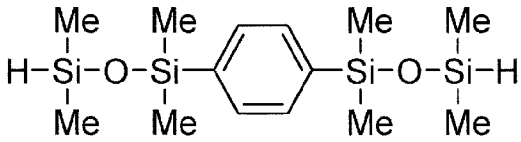
(17)

反応容器にジフェニルシランジオール（２１６ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）、トリメトキシシラン（９７８ｍｇ、８．０ｍｍｏｌ）、ベンゼン（４ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲおよびＧＣ－ＭＳを用いて行った。化合物（１７）の単離収率は９７％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ 7.87-7.89, 7.18-7.19, 4.70, 3.36; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ 135.1, 134.9, 131.1, 128.6, 50.1; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ -44.4, -64.3; GCMS (EI) m/z (relative intensity) 396 (25) [M]$^{+}$, 395 (68), 319 (37), 107 (5), 91 (100), 77 (2)

[0050] ＜実施例２１＞

[化32]



(18)

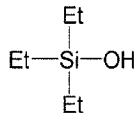
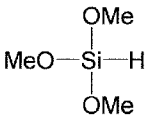
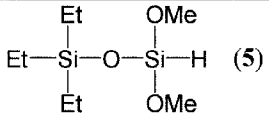
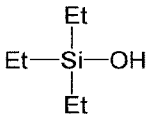
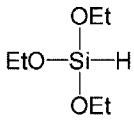
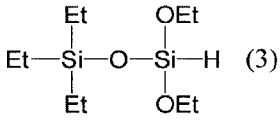
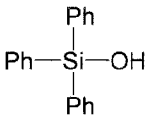
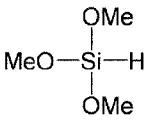
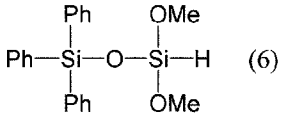
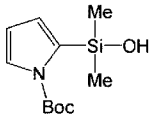
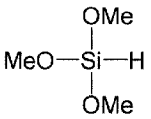
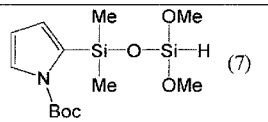
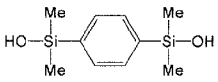
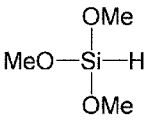
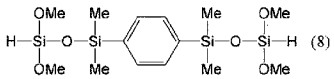
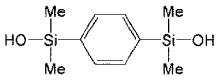
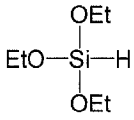
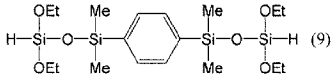
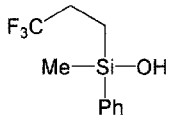
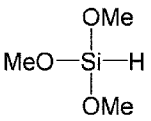
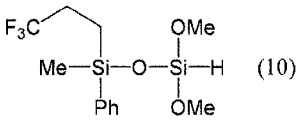
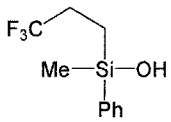
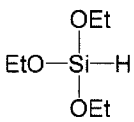
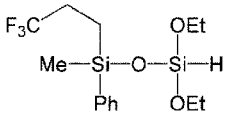
反応容器に１，４－ビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼン（３４０ｍｇ、１．５ｍｍｏｌ）、エトキシジメチルシラン（６２５ｍｇ、６．０ｍｍｏｌ）、アセトニトリル（６ｍＬ）を加え、アルゴン雰囲気下、１００℃で、１６時間反応させた。反応終了後、ヘキサンを反応溶液に加え、ヘキサン層を抽出し、エヴァポレイターで溶媒等を除去することにより生成物を精製し、化合物の同定を^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、ならびに^{29}Ｓｉ－ＮＭＲを用いて行った。化合物（１８）の単離収率は５５％であった。

^{1}H NMR (600 MHz, benzene-d_6): δ7.66, 5.05, 0.36, 0.15; ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, benzene-d_6): δ141.3, 133.1, 1.3, 1.0; ^{29}Si{^{1}H} NMR (119 MHz, benzene-d_6): δ 0.1, -5.0

[0051]

[表2]

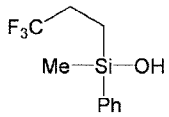
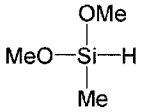
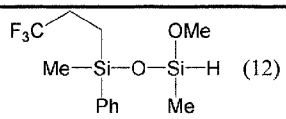
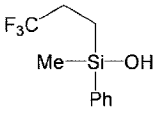
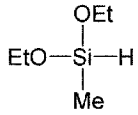
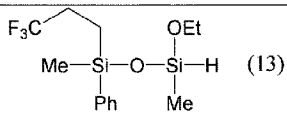
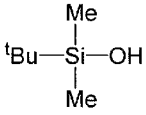
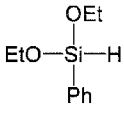
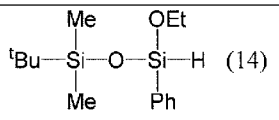
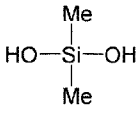
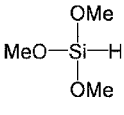
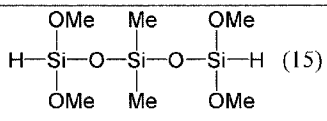
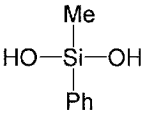
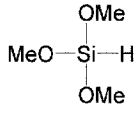
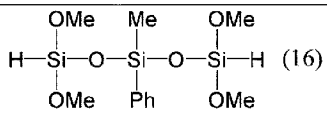
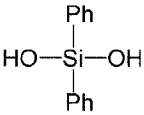
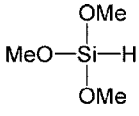
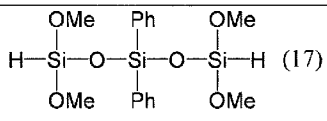
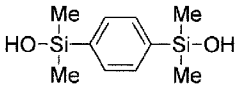
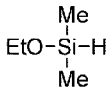
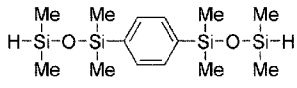
表２

	シラノール	アルコキシヒドロシラン	オルガノシロキサン（収率）
実施例７			 (5) (75%)
実施例８			 (3) (80%)
実施例９			 (6) (93%)
実施例１０			 (7) (90%)
実施例１１			 (8) (85%)
実施例１２			 (9) (78%)
実施例１３			 (10) (86%)
実施例１４			 (11)

[0052]

[表3]

表３

	シラノール	アルコキシヒドロシラン	オルガノシロキサン（収率）
実施例１５			 (12) (87%)
実施例１６			 (13) (89%)
実施例１７			 (14) (79%)
実施例１８			 (15) (80%)
実施例１９			 (16) (97%)
実施例２０			 (17) (97%)
実施例２１			 (18) (55%)

産業上の利用可能性

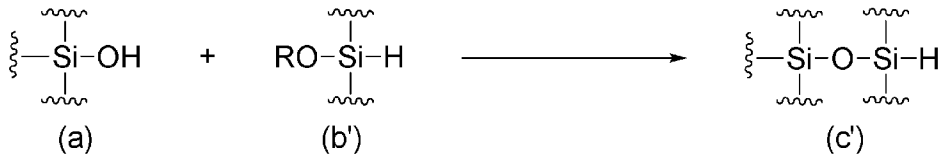
[0053] 本発明の製造方法によって製造されたオルガノシロキサンは、シリコーンオイル、シリコーンゴム、有機無機ハイブリッド素材等の原料として使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ’）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ’）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程を含むオルガノシロキサンの製造方法であって、

前記反応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、エーテル溶媒、及びニトリル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする、オルガノシロキサンの製造方法。

[化1]

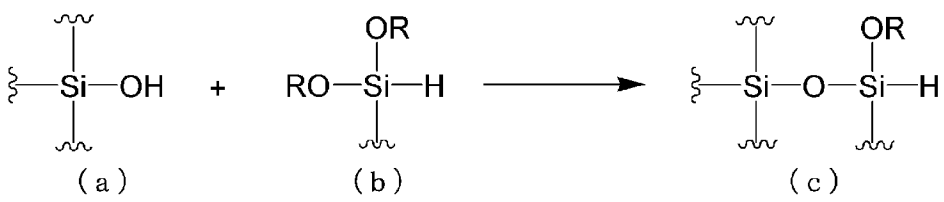


（式（ｂ’）及び（ｃ’）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

[請求項2] 下記式（ａ）で表される構造を有するシラノールと下記式（ｂ）で表される構造を有するアルコキシヒドロシランを反応させて下記式（ｃ）で表されるオルガノシロキサンを生成する反応工程を含むオルガノシロキサンの製造方法であって、

前記反応工程が、炭化水素溶媒、アミド溶媒、及びエーテル溶媒からなる群より選択される少なくとも１種の溶媒の存在下で、かつ触媒の非存在下で行われる工程であることを特徴とする、オルガノシロキサンの製造方法。

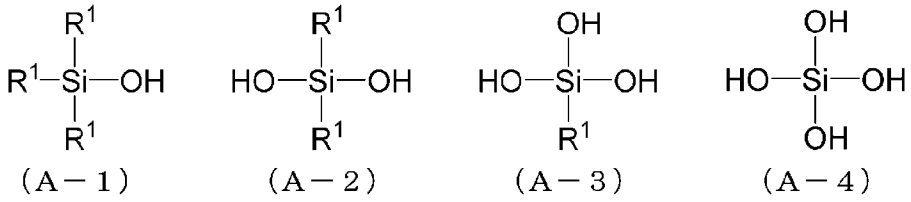
[化2]



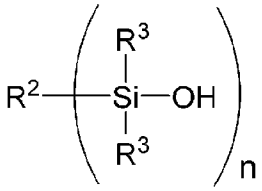
（式（ｂ）及び（ｃ）中、Ｒはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

[請求項3] 前記シラノールが、下記式（Ａ－１）～（Ａ－５）の何れかで表される化合物である、請求項１又は２に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

[化3]



（Ａ－１） （Ａ－２） （Ａ－３） （Ａ－４）

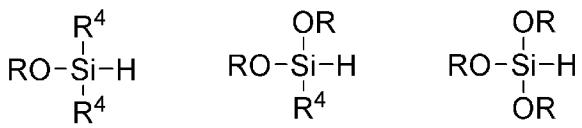


（Ａ－５）

（式（Ａ－１）～（Ａ－５）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

[請求項4] 前記アルコキシヒドロシランが、下記式（Ｂ－１）、（Ｂ－２）又は（Ｂ－３）で表される化合物である、請求項１又は３に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

[化4]



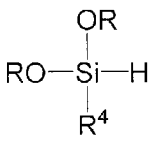
(B - 1) (B - 2) (B - 3)

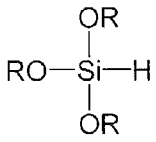
（式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）中、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子

を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

[請求項5] 前記アルコキシヒドロシランが、下記式（Ｂ－２）又は（Ｂ－３）で表される化合物である、請求項２又は３に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

[化5]

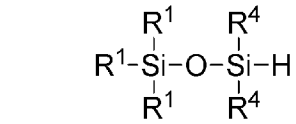

（Ｂ－２）


（Ｂ－３）

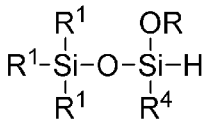
（式（Ｂ－２）及び（Ｂ－３）中、R^4はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）

[請求項6] 前記オルガノシロキサンが、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）の何れかで表される化合物である、請求項１～５の何れか１項に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

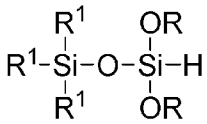
[化6]



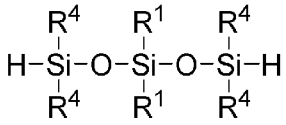
(C - 1)



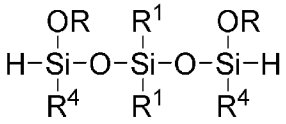
(C - 2)



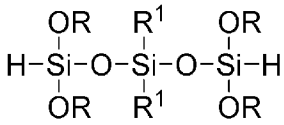
(C - 3)



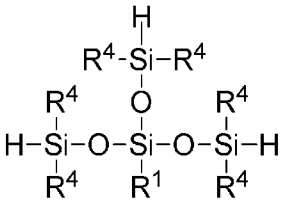
(C - 4)



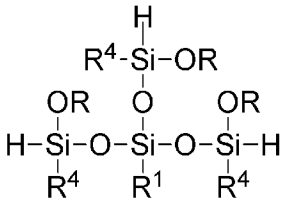
(C - 5)



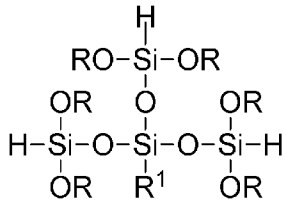
(C - 6)



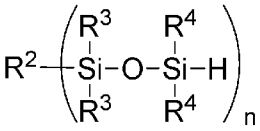
(C - 7)



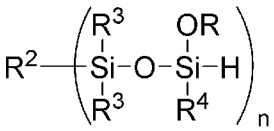
(C - 8)



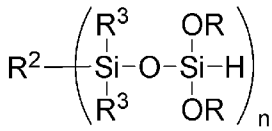
(C - 9)



(C - 10)



(C - 11)



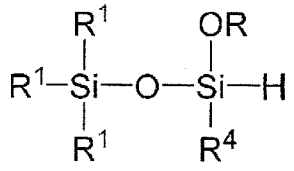
(C - 12)

（式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

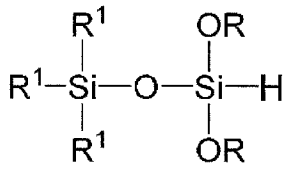
[請求項7] 前記オルガノシロキサンが、下記式（Ｃ－２）、（Ｃ－３）、（Ｃ－５）、（Ｃ－６）、（Ｃ－１１）及び（Ｃ－１２）の何れかで表される化合物である、請求項２、３、及び５の何れか１項に記載のオル

ガノシロキサンの製造方法。

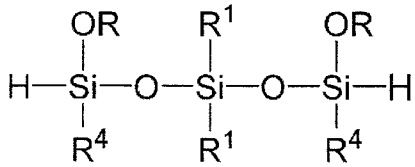
[化7]



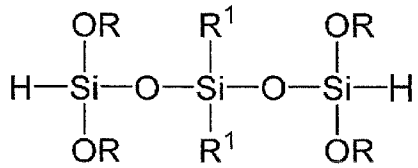
（C－2）



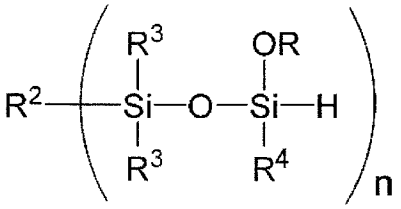
（C－3）



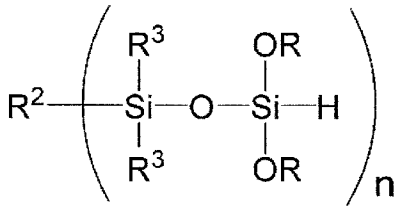
（C－5）



（C－6）



（C－11）



（C－12）

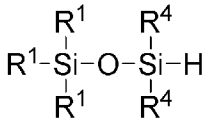
（式（C－2）、（C－3）、（C－5）、（C－6）、（C－11）及び（C－12）中、R^1はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を、R^2はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20のn価の炭化水素基を、R^3はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を、R^4はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を、Rはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を、nは2～10の整数を表す。）

[請求項8] 前記反応工程が、芳香族炭化水素溶媒の存在下で行われる工程である、請求項1～7の何れか1項に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

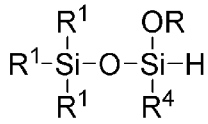
[請求項9] 下記式（C－1）～（C－12）の何れかで表されるオルガノシロ

キサン。

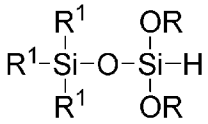
[化8]



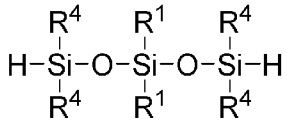
(C - 1)



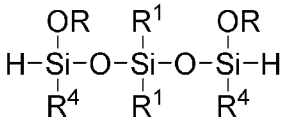
(C - 2)



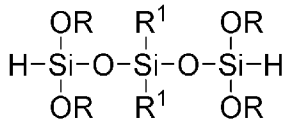
(C - 3)



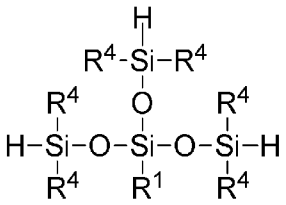
(C - 4)



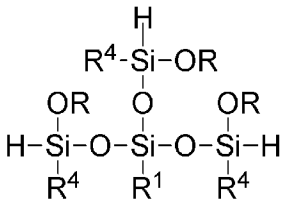
(C - 5)



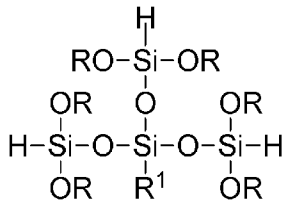
(C - 6)



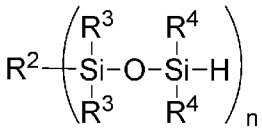
(C - 7)



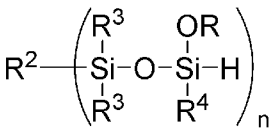
(C - 8)



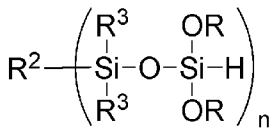
(C - 9)



(C - 10)



(C - 11)



(C - 12)

（式（Ｃ－１）～（Ｃ－１２）中、Ｒ[1]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[2]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のｎ価の炭化水素基を、Ｒ[3]はそれぞれ独立してヒドロキシル基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒ[4]はそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、Ｒはそれぞれ独立してヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基を、ｎは２～１０の整数を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/020197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C07F7/18(2006.01)i

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)
Int.Cl. C07F7/18

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-34854 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06 February 1996, claims 1-3, paragraphs [0019], [0020], examples 1-3 (Family: none)	9 1-8
X Y	JP 2014-167091 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11 September 2014, claims 1, 5, 6, 11-22, paragraphs [0023], [0031]-[0033], [0036], [0051], examples 1-4, 12-14 & US 2014/0213809 A1, claims 1, 5, 6, 11-22, paragraphs [0037], [0046]-[0048], [0051], [0067], examples 1-4, 12-14	9 1-8
X Y	US 2014/0249326 A1 (SILECS OY) 04 September 2014, claims 1, 4-6, 16, 17, paragraph [0040], examples 3, 7, 12 & WO 2012/172176 A2	9 1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 August 2018 (14.08.2018)	28 August 2018 (28.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/020197

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-195200 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 28 July 1998, paragraphs [0031], [0032], synthesis example 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2016-204425 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 December 2016, claims 1-8, paragraphs [0020], [0021], [0060], [0064] & US 2016/0304675 A1, claims 1-8, paragraphs [0032], [0033], [0077]-[0079], [0083]	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２０１９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F7/18(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C07F7/18

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 (STN), CASREACT (STN), 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 Y	JP 8-34854 A（信越化学工業株式会社）1996.02.06, 請求項１－３、段落【００１９】、【００２０】、実施例１－３（ファミリーなし）	9 １－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
１４．０８．２０１８	２８．０８．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　４５０９
斉藤　貴子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　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 Y	JP 2014-167091 A (信越化学工業株式会社) 2014.09.11, 請求項１、５、６、１１－２２、段落【００２３】、【００３１】－【００３３】、【００３６】、【００５１】、実施例１－４、１２－１４ & US 2014/0213809 A1, 請求項１、５、６、１１－２２、段落［００３７］、［００４６］－［００４８］、［００５１］、［００６７］、実施例１－４、１２－１４	９ １－８
X Y	US 2014/0249326 A1 (SILECS OY) 2014.09.04, 請求項１、４－６、１６、１７、段落［００４０］、実施例３、７、１２ & WO 2012/172176 A2	９ １－８
A	JP 10-195200 A (東亞合成株式会社) 1998.07.28, 段落【００３１】、【００３２】、合成例１（ファミリーなし）	１－９
A	JP 2016-204425 A (信越化学工業株式会社) 2016.12.08, 請求項１－８、段落【００２０】、【００２１】、【００６０】、【００６４】 & US 2016/0304675 A1, 請求項１－８、段落［００３２］、［００３３］、［００７７］－［００７９］、［００８３］	１－９