

(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
2025年2月6日(06.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/028549 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 7/21 (2006.01) C08G 77/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/027269

(22) 国際出願日: 2024年7月31日(31.07.2024)

(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 2023-127054 2023年8月3日(03.08.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 勇斗 (KOBAYASHI, Yuto); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 山下 義樹 (YAMASHITA, Yoshiki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 内藤 良太 (NAITO, Ryota); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人鷲田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLIC SILANE COMPOUND

(54) 発明の名称: 環状シラン化合物の製造方法

(57) Abstract: This method for producing a cyclic silane compound includes: a first step for obtaining a reaction liquid that contains a chain polysilane compound by polymerizing a silane compound in a mixture that contains sodium metal and an aromatic hydrocarbon solvent; and a second step for obtaining a cyclic silane compound by subjecting the reaction liquid to a decomposition reaction of the chain polysilane compound in a solution that is obtained by mixing a polycyclic aromatic hydrocarbon or a polyphenyl hydrocarbon with tetrahydrofuran.

(57) 要約: 環状シラン化合物の製造方法は、金属ナトリウムと芳香族炭化水素系溶媒とを含む混合物中で、シラン化合物を重合反応させて、鎖状ポリシラン化合物を含む反応液を得る第1工程と、前記反応液を、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テトラヒドロフランとを混合させた溶液中で、前記鎖状ポリシラン化合物を分解反応させて、環状シラン化合物を得る第2工程とを含む。

WO 2025/028549 A1

明 細 書

発明の名称：環状シラン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環状シラン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化ケイ素繊維は、千数百度の高温大気中においても耐熱性及び耐酸化性に優れた繊維である。この特性を生かし、炭化ケイ素繊維の原子力分野及び航空宇宙分野での適用が期待されている。

[0003] 炭化ケイ素繊維は、前駆体であるポリカルボシラン等の有機ケイ素高分子化合物を、紡糸、不融化及び焼成することによって得られる。酸素を含む炭化ケイ素繊維は高温で分解するため、超耐熱性の炭化ケイ素繊維を得るには、繊維を形成する有機ケイ素高分子化合物の酸素原子の導入を抑制する必要がある。そのため、酸素含有率が少ない有機ケイ素高分子化合物を使用し、不融化の際には酸素を導入しない方法を採用することで、超耐熱性の炭化ケイ素繊維が製造されている。ドデカメチルシクロヘキサシラン等の環状シラン化合物からは、酸素含有率が0.1重量%程度のポリカルボシランを得ることができる。そのため、環状シラン化合物は、炭化ケイ素繊維の前駆体となる有機ケイ素高分子化合物の原料として有用である。

[0004] 環状シラン化合物を製造する方法として、種々の方法が知られている。例えば、特許文献1では、1) 氷冷下でTHFとナトリウムディスパーションの混合物に、シランモノマー化合物を滴下した後、重合反応させて鎖状ポリシラン化合物を得た後、2) ナフタレンを添加して、該鎖状ポリシラン化合物を加熱還流させて、環状シラン化合物を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2019-156792号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記のような環状シラン化合物の製造方法では、高価なナトリウムディスパージョンを化学量論量以上使用する必要があった。そのため、製造コストが高くなるという問題があった。

[0007] また、ナトリウムディスパージョンは、金属ナトリウムを分散させるための分散油を多く含む。分散油は非水溶性の有機化合物であり、環状シラン化合物の分散油への溶解度が大きいことから、分離精製が困難であるという問題もあった。

[0008] これらのことから、ナトリウムディスパージョンを使用せず、所定以上の収率で環状シラン化合物を得られるようにすることで、製造コストを低減しつつ、分離精製を容易にできることが望まれている。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、製造コストを低減しつつ、分離精製を容易とする環状シラン化合物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

[0010] 本発明は、以下の環状シラン化合物の製造方法に関する。

[0011] [1] 金属ナトリウムと芳香族炭化水素系溶媒とを含む混合物中で、シラン化合物を重合反応させて、鎖状ポリシラン化合物を含む反応液を得る第1工程と、前記反応液に、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テトラヒドロフランとを混合させた溶液中で、前記鎖状ポリシラン化合物を分解反応させて、環状シラン化合物を得る第2工程と、を含む、環状シラン化合物の製造方法。

[2] 前記第2工程において、前記溶液は、前記テトラヒドロフランと前記芳香族炭化水素系溶媒とを含み、前記溶液に含まれる前記テトラヒドロフランの体積比率は、前記芳香族炭化水素系溶媒と前記テトラヒドロフランの総体積に対して75体積%以上95体積%以下である、[1]に記載の環状シラン化合物の製造方法。

[3] 前記第1工程において、前記混合物を、前記金属ナトリウムの融

点以上に加熱する、[1]又は[2]に記載の環状シラン化合物の製造方法。

[4] 前記芳香族炭化水素系溶媒は、トルエン、エチルベンゼン又はキシレンを含む、[1]～[3]のいずれかに記載の環状シラン化合物の製造方法。

[5] 前記第2工程は、前記溶液中で前記鎖状ポリシラン化合物を加熱して行う、[1]～[4]のいずれかに記載の環状シラン化合物の製造方法。

[6] 前記加熱温度は、40℃以上還流温度以下とする、[5]に記載の環状シラン化合物の製造方法。

[7] 前記第2工程において、前記反応液に、前記多環芳香族炭化水素としてビフェニル、アントラセン又はナフタレンを混合させる、[1]～[6]のいずれかに記載の環状シラン化合物の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、製造コストを低減しつつ、分離精製を容易とする環状シラン化合物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

[0013] 上記したナトリウムディスパーション(SD)とは、平均粒径1 μ m以上100 μ m以下の固体ナトリウムを電気絶縁油や芳香族炭化水素系溶媒に分散させた混合物であり、金属ナトリウムと比べて高い反応性を有する。SD中の固体ナトリウムの平均粒径は反応性および安全性の観点から、2 μ m以上10 μ m以下であることが好ましく、3 μ m以上5 μ m以下であることがより好ましい。電気絶縁油としては、流動パラフィンや鉱油などの脂肪族炭化水素が挙げられる。

[0014] 本明細書においては、金属ナトリウムは単体のナトリウムを表し、その状態は特に限定されない。即ち、金属ナトリウムは固体のナトリウムであってもよいし、液体のナトリウムであってもよい。但し、固体の場合は、平均粒径は100 μ m超である。

- [0015] 上記したナトリウムディスパーション（SD）とは、金属ナトリウムの微粒子を、電気絶縁油や芳香族炭化水素系溶媒に分散させたものであり、塊状の金属ナトリウムと比べて高い反応性を有する。電気絶縁油としては、流動パラフィンや鉱油等の脂肪族炭化水素が挙げられる。
- [0016] ナトリウムディスパーションを使用せずに環状シランを合成する方法として、ナトリウムディスパーションの代わりに、塊状の金属ナトリウムを使用することが考えられる。しかしながら、塊状の金属ナトリウムは比表面積が小さいため、シラン化合物の重合反応が進行しにくくなり、反応収率が低下しやすい。
- [0017] これに対し、金属ナトリウムを芳香族炭化水素系溶媒中で加熱すること等により、液化させる（混合液にする）ことができる。
- [0018] 液体のナトリウムは固体のナトリウムよりも攪拌によって細くなりやすいため、比表面積は液体のナトリウムの方が固体のナトリウムよりも大きく、シラン化合物の重合反応を促進させることができる。即ち、芳香族炭化水素系溶媒と液体の金属ナトリウムとによる混合物中で、シラン化合物を重合させて、鎖状ポリシラン化合物を得る第1工程と、当該鎖状ポリシラン化合物を、所定の触媒の存在下で分解させて、環状シラン化合物を得る第2工程と、を行うことで、ナトリウムディスパーションを使用せずに環状シラン化合物を得ることができる。
- [0019] ここで、製造効率を高める観点では、第1工程で生成した鎖状ポリシラン化合物を単離することなく、第2工程を行うこと（ワンポットで製造すること）が望まれる。しかしながら、第1工程で得られる反応液には、金属ナトリウムを液体状にするために使用した芳香族炭化水素系溶媒が多く含まれる。芳香族炭化水素系溶媒は、第2工程の分解反応には寄与しないため、反応収率が低下しやすい。
- [0020] そこで、本発明では、第1工程で得られる反応液に、分解反応に寄与するテトラヒドロフランを混合する。即ち、第2工程では、芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランとを含む溶液中で、鎖状ポリシラン化合物の分解反

応を行うことにより、反応性を高めることができる。それにより、所望の反応収率を達成することができる。

[0021] 以下、本発明の一実施の形態に係る環状シラン化合物の製造方法について、詳細に説明する。

[0022] 1. 環状シラン化合物の製造方法

上記の通り、本発明の一実施の形態に係る環状シラン化合物の製造方法は、

金属ナトリウムと芳香族炭化水素系溶媒とを含む混合物中で、シラン化合物を重合反応させて、鎖状ポリシラン化合物を含む反応液を得る第1工程と、

当該反応液に、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テトラヒドロフランとを混合させた溶液中で、鎖状ポリシラン化合物を分解反応させて、環状シラン化合物を得る第2工程と、

を含む。

[0023] 1-1. 第1工程について

金属ナトリウムと芳香族炭化水素系溶媒とを含む混合物中で、シラン化合物を重合反応させる。

[0024] 上記混合物に含まれる金属ナトリウムは、融解していることが好ましい。融解している状態とは、金属ナトリウムが、例えば加熱により液体となっている状態を意味し、ナトリウムディスパーションのように、固体のナトリウムが粒子状で均一に分散している状態とは異なる。

[0025] 上記混合物は、例えば芳香族炭化水素系溶媒に金属ナトリウムを添加した後、金属ナトリウムの融点以上（98℃以上）に加熱することによって得ることができる。

[0026] 上記混合物は、例えば芳香族炭化水素系溶媒に金属ナトリウムを添加した後、ナトリウムの融点以上（98℃以上）に加熱することによって得ることができる。なお、添加する金属ナトリウムが液体の場合は、ナトリウムの融解操作を省略することができる。

[0027] 添加する金属ナトリウムの形状は単体でもいいし、溶媒と混合されていてもよい。溶媒としては、特に限定されないが第1工程で使用する溶媒と同じであることが好ましい。

[0028] (芳香族炭化水素系溶媒)

芳香族炭化水素系溶媒は、沸点が金属ナトリウムの融点(98℃)よりも高いものであればよい。即ち、芳香族炭化水素系溶媒の沸点は、100℃以上210℃以下であることがより好ましく、110℃以上170℃以下であることがさらに好ましい。

[0029] そのような芳香族炭化水素系溶媒の例には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等が含まれる。中でも、金属ナトリウムを融解させやすく、製造上溶媒回収のしやすさの観点では、トルエン、キシレン、エチルベンゼンが好ましく、トルエンがより好ましい。

[0030] 上記混合物は、必要に応じて上記以外の他の溶媒をさらに含んでもよい。他の溶媒の例には、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒が含まれる。

[0031] 上記混合物における、芳香族炭化水素系溶媒の含有量は、生成する鎖状ポリシランが溶媒中で十分攪拌分散される程度であればよい。例えば、上記混合物における、芳香族炭化水素系溶媒の、シラン化合物10質量部に対する含有量は、1.0質量部以上であることが好ましい。芳香族炭化水素系溶媒の上記含有量が1.0質量部以上であると、金属ナトリウムの体積分率が低下するため、平均液滴径をより小さくすることができるようになり、ナトリウムの比表面積が大きくなり、シラン化合物の反応性をより高めることができる。芳香族炭化水素系溶媒の上記含有量が25.0重量部以下であると、系中のシラン化合物の濃度が大きくなるため、第2工程の反応が促進しやすい。同様の観点から、上記混合物における、芳香族炭化水素系溶媒の、シラン化合物10質量部に対する含有量は3.0質量部以上16.0質量部以下であることがより好ましい。

[0032] 上記混合物における芳香族炭化水素系溶媒の、金属ナトリウム10質量部

に対する含有量は、2.5質量部以上60.0質量部以下であることが好ましく、6.0質量部以上40.0質量部以下であることがより好ましい。

[0033] (金属ナトリウム)

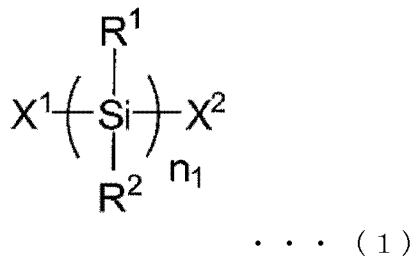
金属ナトリウムは、主に重合反応の反応剤として機能しうる。

[0034] 上記混合物における、金属ナトリウムの、シラン化合物のアルコキシ基又はハロゲン原子、それぞれ1官能基あたりに対するモル当量は、1.00eq.以上1.80eq.以下であることが好ましい。金属ナトリウムの上記モル当量が1.00eq.以上であると、第1工程におけるシラン化合物の重合反応の速度をより高めることができる。金属ナトリウムの上記モル当量が1.80eq.以下であると、未反応のまま残存するナトリウムの割合をより少なくすることができる。同様の観点から、上記混合物における、金属ナトリウムの上記モル当量は1.05eq.以上1.25eq.以下であることがより好ましい。

[0035] (シラン化合物)

次いで、上記混合物にシラン化合物を添加する。シラン化合物は、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[化1]



[0036] 式(1)中、X¹及びX²は、それぞれアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。アルコキシ基としては、メトキシ基及びエトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらはケイ素との電気陰性度差が大きく、シラン化合物内で分子内分極を起しやすいため、反応性に富んでおり、反応において脱離基として機能する置換基である。中でも、X¹及びX²は、シラン化合物の反応性の観点では、

ハロゲン原子であることが好ましく、塩素原子であることがより好ましい。

[0037] R¹及びR²は、水素原子又は炭化水素基である。中でも、R¹及びR²は、炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0038] n₁は、1以上の整数である。n₁は、シラン化合物の反応性を高める観点では、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0039] 式(1)で表される化合物の例には、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジエチルシラン、ジクロロジプロピルシラン、ジクロロジブチルシラン、ジクロロジペンチルシラン、ジクロロジヘキシルシラン、ジブロモジメチルシラン、ジブロモジエチルシラン、ジブロモジプロピルシラン、ジブロモジブチルシラン、ジブロモジペンチルシラン、ジブロモジヘキシルシラン、ジクロロテトラメチルジシラン等が挙げられる。これらのうちジクロロジメチルシランが好ましい。シラン化合物は、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0040] (重合反応)

シラン化合物の重合反応は、金属ナトリウムが液体の状態で行う観点から、加熱下で行うことが好ましい。即ち、上記重合反応は、金属ナトリウムの融点以上に加熱しながら行うことが好ましい。

[0041] 加熱温度は、ナトリウムの融点以上であることが好ましく、98℃以上溶媒還流温度以下であることがより好ましく、100℃以上溶媒還流温度以下であることがさらに好ましい。上記反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。また、上記反応は、常圧又は加圧下で行うことが好ましい。

[0042] シラン化合物の添加は連続して行ってもよいし、断続して行ってもよいが、製造効率の観点から一定量で連続して行うのが好ましい。

[0043] 金属ナトリウムの単位量(mol)あたりのシラン化合物の平均添加速度は、0.06hr⁻¹以上0.50hr⁻¹以下であることが好ましく、0.1

0 h r⁻¹以上0.30 h r⁻¹以下であることがより好ましい。

[0044] シラン化合物の平均添加速度 (mol · h r⁻¹) は、シラン化合物の総使用量 (mol) を添加時間 (h r) で除した値であり；金属ナトリウムの単位量 (mol) あたりのシラン化合物の平均添加速度 (h r⁻¹) は、シラン化合物の平均添加速度 (mol · h r⁻¹) を金属ナトリウムの量 (mol) で除した値である。

[0045] 金属ナトリウムの単位量 (mol) あたりのシラン化合物の平均添加速度が0.50 h r⁻¹以下であると、上記混合物の温度がナトリウムの融点以下に低下するのをより防ぐことができ、反応をより促進することができる。金属ナトリウムの単位量 (mol) あたりのシラン化合物の平均添加速度が0.06 h r⁻¹以上であると、総反応時間をより短縮することができ、製造効率をより高めることができる。

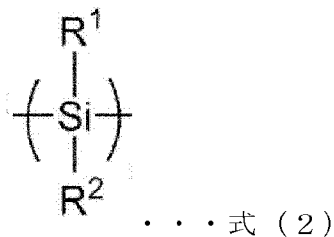
[0046] 鎖状ポリシラン化合物の生成量を増やす観点では、シラン化合物の添加を完了した後、上記反応温度にて、好ましくは1時間以上12時間以下の間、攪拌を継続することが好ましい。

[0047] 上記反応によって、粗ポリジアルキルシラン（鎖状ポリシラン化合物）を含む反応液が得られる。

[0048] （鎖状ポリシラン化合物）

鎖状ポリシラン化合物は、下記式（2）で表される繰り返し単位を有する。

[化2]



[0049] 式（2）のR¹及びR²は、式（1）のR¹及びR²と同一である。

[0050] 鎖状ポリシラン化合物において、分子両末端のケイ素原子に結合する基は、水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、ナトリウム原子又はハロゲン原子

でありうる。アルコキシ基又はハロゲン原子は式(1)の X^1 及び X^2 と同一である。また、ナトリウム原子はカチオン化されており、アニオン化されたケイ素原子に配位されうる。アルコキシ基やハロゲン原子は、ケイ素原子との電気陰性度差が大きいため、ナトリウムにより還元されやすく、活性点を発生させやすい可能性もある。また、ナトリウム原子はケイ素原子との電気陰性度差が特に大きいため、活性点として機能しやすい可能性もある。そのため、鎖状ポリシラン化合物の分子両末端の基は、アルコキシ基、ハロゲン原子又はナトリウム原子であってもよい。

[0051] 繰り返し単位の数、特に限定されないが、例えば2以上の整数であり、好ましくは6以上12000以下の整数である。

[0052] 1-2. 第2工程について

第1工程で得られた上記反応液に、テトラヒドロフランと、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素とを混合する。つまり、第1工程で得られた反応液から生成物を単離することなく、当該反応液に、テトラヒドロフランと、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素とを混合する。

[0053] 上記の通り、第1工程で得られる反応液に含まれる芳香族炭化水素系溶媒だけでは、第2工程の鎖状ポリシラン化合物の分解反応に必要な、ナトリウムと多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素との錯体が形成されにくいため、鎖状ポリシラン化合物の分解反応は進みにくい。これに対し、当該反応液にテトラヒドロフランを添加することで、ナトリウムと多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素との錯体が形成され、安定し存在できるため、鎖状ポリシラン化合物の分解反応性を高めることができる。

[0054] (テトラヒドロフラン)

上記の通り、第2工程での溶液は、芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランとを含む。テトラヒドロフランの添加量は、添加後の溶液中のテトラヒドロフランの体積比率が、芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積に対して60体積%以上98体積%以下となる量であることが好ましい。テトラヒドロフランの体積比率が60体積%以上であると、鎖状ポリシ

ラン化合物の分解反応をより促進することができ、環状シラン化合物の収率をより高めることができる。テトラヒドロフランの体積比率が98体積%以下であると、芳香族炭化水素系溶媒の金属ナトリウムに対する体積比率を高めることができるため、第一反応での鎖状ポリシランの合成を効率よく実施できることで、環状シランの収率をより高めることができる。

同様の観点から、テトラヒドロフランの添加量は、添加後の溶液におけるテトラヒドロフランの体積比率が、芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積に対して75体積%以上98体積%以下となる量であることがより好ましく、75体積%以上95体積%以下であることが特に好ましい。

[0055] 上記溶液中に含まれる芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積は、金属ナトリウム10質量部に対して、50.0 mL以上であることが好ましい。上記溶液中に含まれる芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積が、金属ナトリウム10質量部に対して50.0 mL以上であると、生成した環状シラン化合物の分解を一層抑制することができる。また、上記溶液中に含まれる芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積が、金属ナトリウム10質量部に対して、700.0 mL以下であると、系中のシラン化合物の濃度が大きくなるため、第2工程の反応が促進しやすい。

同様の観点から、上記溶液中に含まれる芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積が、金属ナトリウム10質量部に対して、80.0 mL以上580 mL以下であることがより好ましく、金属ナトリウム10質量部に対して、100 mL以上560 mL以下であることが特に好ましい。

[0056] (多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素)

多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素は、主に鎖状ポリシラン化合物の分解反応の触媒として機能しうる。上記反応液には、多環芳香族炭化水素とポリフェニル系炭化水素の一方のみを混合してもよいし、両方を混合してもよい。

[0057] 多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素は、ナトリウムと錯体を

形成するものであることが好ましい。多環芳香族炭化水素は、縮合している2以上の芳香環を含む炭化水素化合物である。ポリフェニル系炭化水素は、単結合で結合されている2以上の芳香環を含む炭化水素化合物である。これらの化合物は、複数の芳香環の π 電子が共役していることから、これらの錯体は還元剤として作用しうる。それにより、鎖状ポリシラン化合物のケイ素-ケイ素結合、又は鎖状ポリシラン末端部のケイ素と官能基との結合が開裂し、分解反応を促進すると考えられる。多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素とナトリウムとの錯体は、テトラヒドロフランの存在下で好ましく形成される。

[0058] そのような多環芳香族炭化水素としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等が挙げられる。ポリフェニル系芳香族炭化水素としては、ビフェニル、ターフェニル等が挙げられる。中でも、分解反応をより促進しうる観点では、ビフェニル、ナフタレン、アントラセンが好ましく、ナフタレン、ビフェニルがより好ましい。

[0059] 上記溶液における、多環芳香族炭化水素及びポリフェニル系炭化水素の、仕込んだシラン化合物（モノマー）のケイ素原子に対する総モル当量は、0.01 eq. 以上0.50 eq. 以下であることが好ましい。多環芳香族炭化水素及びポリフェニル系炭化水素の上記総モル当量が0.01 eq. 以上であると、鎖状ポリシラン化合物の分解反応をより促進しやすく、環状シラン化合物の収率をより高めやすい。多環芳香族炭化水素及びポリフェニル系炭化水素の上記総モル当量が0.50 eq. 以下であると、生成した環状シラン化合物の分解を一層抑制することができる。同様の観点から、多環芳香族炭化水素及びポリフェニル系炭化水素の上記総モル当量は0.04 eq. 以上0.32 eq. 以下であることがより好ましく、0.06 eq. 以上0.20 eq. 以下であることがさらに好ましく、0.08 eq. 以上0.16 eq. 以下が特に好ましい。

[0060] （添加及び混合）

上記反応液と、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テト

ラヒドロフランとを混合する順序は、特に限定されない。上記反応液に、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テトラヒドロフランとを同時に添加してもよいし、上記反応液にテトラヒドロフランを添加して攪拌した後、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素を添加してもよい。また、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テトラヒドロフランとを混合した後、上記反応液を添加してもよいし、テトラヒドロフランに上記反応液を混合した後、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素を添加してもよい。本実施の形態では、一例として第1工程で得られた反応液に多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素を添加して、芳香族炭化水素系溶媒と、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素とを含む反応液とした後、テトラヒドロフランをさらに添加することが好ましい。

[0061] (分解反応)

そして、得られた溶液中で、鎖状ポリシラン化合物を分解反応させて、環状シラン化合物を得る。分解反応は、常温で行ってもよいし、加熱下で行ってもよい。環状シラン化合物をより高い収率で得る観点では、分解反応は、加熱下で行うこと、即ち、溶液中で鎖状ポリシラン化合物を加熱して行うことが好ましい。

[0062] 加熱温度は、還流温度以下であればよいが、例えば40℃以上、好ましくは50℃以上であることがより好ましく、60℃以上であることがさらに好ましい。但し、加熱温度の上限は、反応生成物の分解を抑制する観点では、200℃以下であることが好ましい。

[0063] 加熱方法は、特に限定されないが、例えば、上記溶液を所定の温度雰囲気下に置く方法であってもよいし、ヒーター、水浴、オイルバス及び電磁波等によって加熱する方法であってもよい。

[0064] 反応時間は、目標の反応温度に到達してからの経過時間を示す。反応時間は、溶液の温度にもよるが、加熱下で反応させる場合は、例えば1時間以上35時間以下であることが好ましく、3時間以上10時間以下であることが

より好ましい。

[0065] 分解反応の機構は、以下のように推測される。

鎖状ポリシラン化合物の分子末端の基（例えばハロゲン原子）とケイ素の結合、或いはケイ素-ケイ素結合が、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と金属ナトリウムとが形成する錯体の作用によって開裂したりすることにより、電子状態が変化して活性点が生じる。その後、この活性点により、分子鎖が所定の間隔おきに切れて環化することで、環状シラン化合物が生成する。

[0066] 1-3. 作用

上記実施の形態によれば、第1工程では、金属ナトリウムと芳香族炭化水素系溶媒とを含む混合物中で、シラン化合物を重合反応させる。当該混合物中では、金属ナトリウムは液体状で存在するため、比表面積が適度に大きい。それにより、第1工程では、シラン化合物の重合反応を良好に進めることができる。

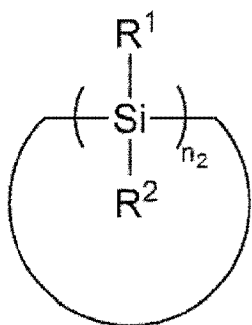
また、第2工程では、鎖状ポリシラン化合物の分解反応を、芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランとを含む溶液中で行うため、ナトリウムやそれと多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素との錯体による触媒活性が得られやすく、分解反応性を高めることができる。

それにより、ナトリウムディスパージョンを使用せずに、良好な収率で、環状シラン化合物を得ることができる。そのため、製造コストを低減しつつ、分離精製を容易とすることができる。

[0067] 2. 環状シラン化合物

本実施形態に係る環状シラン化合物の製造方法によって得られる環状シラン化合物は、例えば、下記式(3)で示される構造を有する。

[化3]



・・・式(3)

[0068] 式(3)のR¹及びR²は、式(1)のR¹及びR²とそれぞれ同一である。

[0069] n₂は、3以上の整数である。n₂は、3以上10以下であることが好ましく、5以上7以下であることがより好ましく、6であることがさらに好ましい。

[0070] 環状シランはR¹及びR²によって任意の構造を有するが、一例としてはデカメチルシクロペンタシラン、ドデカメチルシクロヘキサシラン、テトラデカメチルシクロヘプタシラン等が挙げられる。

[0071] 得られる環状シラン化合物には、n₂が異なる複数種類の環状シラン化合物が含まれてもよい。n₂が6である環状シラン化合物(6員環)のモル収率は、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。環状シラン化合物の収率は、反応生成物をガスクロマトグラフィにより分析することにより求めることができる。測定条件は、後述する実施例と同様としうる。

[0072] また、生成する環状シランの中でも6員環は安定性が良いことから、得られる環状シランは、より多くの6員環を含んでいることが好ましい。6員環の選択率は、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。なお、6員環の選択率は、6員環のモル収率(%)を環状シランの総収率(%)で除し、百分率とした値である。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074] 〔実施例1〕

(1) 第1工程

アルゴン置換を行った200 mLの4つ口フラスコに、12 mLのトルエン（芳香族炭化水素系溶媒、溶媒〔A〕）と、ジメチルジクロロシランに対するモル当量Xが2.4 eq.の金属ナトリウムとを仕込み、還流温度（110℃）で加熱しながら攪拌して、金属ナトリウムを融解させた。

次いで、得られた混合物に、10 gのジメチルジクロロシラン（シラン化合物）を150分間にわたって滴下（金属ナトリウムの単位量（mol）あたりのシラン化合物の平均添加速度： 0.17 hr^{-1} ）した後、100℃以上110℃以下の範囲の還流温度で6時間攪拌して、反応させた。それにより、鎖状ポリシラン化合物を含む反応液を得た。得られた反応液を室温まで冷却した。なお、混合溶液中のトルエンの含有量は、シラン化合物10質量部に対して10.3質量部、金属ナトリウム10質量部に対して24.0質量部であった。

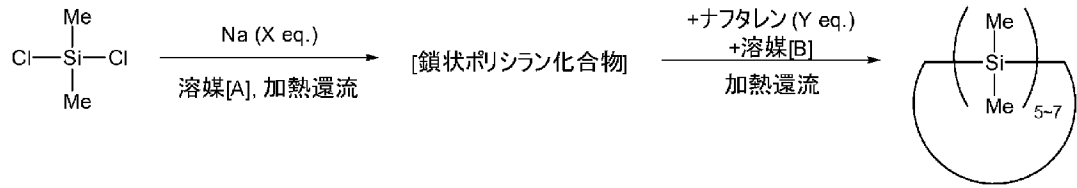
[0075] (2) 第2工程

上記鎖状ポリシラン化合物を含む反応液に、60 mLのテトラヒドロフラン（THF、溶媒〔B〕）と、ジメチルジクロロシランに対するモル当量Yが0.08 eq.のナフタレン（多環芳香族炭化水素）とを添加した後、攪拌及び混合して、溶液を調製した。

そして、得られた溶液をオイルバスにより加熱しながら還流温度（71℃）で6時間攪拌し、反応させた。それにより、環状シラン化合物を含む溶液を得た。なお、上記第1工程で使用した金属ナトリウム10質量部に対する、反応液中のトルエンとテトラヒドロフランの総体積は167 mLであり、トルエンとテトラヒドロフランの総体積に対する、テトラヒドロフランの体積比率は83体積%であった。

[0076] 実施例1の反応スキームを、以下に示す。

[化4]



[0077] [実施例 2～5]

第2工程で得られる溶液中の、トルエンとテトラヒドロフランの総体積に対する、テトラヒドロフランの体積比率が表1に示される体積比率となるように、第1工程のトルエンの仕込み量と、第2工程で添加するテトラヒドロフラン（THF）の仕込み量とを変更した以外は実施例1と同様にして、環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0078] [比較例 1]

第1工程で得られた反応液に、テトラヒドロフラン（THF）ではなくトルエンを添加した以外は実施例1と同様にして、環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0079] [比較例 2]

第1工程において、トルエンではなくテトラヒドロフラン（THF）を用いた以外は実施例1と同様にして、環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0080] [比較例 3]

第2工程において、ナフタレンを添加しなかった以外は実施例1と同様にして、環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0081] [実施例 6～10]

第1工程において、トルエンの添加量（シラン化合物10質量部に対する質量部）を表1に示されるように変更した以外は実施例1と同様にして環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0082] [実施例 11～14]

第2工程におけるナフタレンの添加量（シラン化合物に対するモル当量）を表1に示されるように変更した以外は実施例2と同様にして環状シラン化

合物を含む溶液を得た。

[0083] [実施例 15～16]

第 1 工程において、トルエンではなく表 1 に示される芳香族炭化水素系溶媒に変更した以外は実施例 1 と同様にして環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0084] [実施例 17]

第 1 工程において、ナフタレンではなくビフェニルに変更した以外は実施例 1 と同様にして環状シラン化合物を含む溶液を得た。

[0085] 実施例 1～17 及び比較例 1～3 で得られた反応生成物について、ガスクロマトグラフィを用いて反応液分析を行った。測定条件は、以下の通りとした。

[0086] (ガスクロマトグラフィ測定)

装置：GC-2025 (株式会社島津製作所製)

カラム：DB1301 (Agilent Technologies)
, length (30m), Diam. (0.320mm), Film (0.25μm)

キャリアガス：He

検出器：FID

[0087] そして、環状シラン (ドデカメチルシクロヘキサシラン (6 員環)、デカメチルシクロペンタシラン (5 員環)、テトラデカメチルシクロヘプタシラン (7 員環)) の生成を確認し、これらの収率をそれぞれ求めた。結果を表 1 に示す。

[0088]

[表1]

	第1工程			第2工程				評価				
	溶解[A]			多環芳香族炭化水素またはポリフェニール系炭化水素		追加溶媒 (溶媒[B])		THF※4 [vol%]	収率			
	溶媒種	含有量※1 [質量部]	モル当量※2 [eq.]	化学種	溶媒種	総溶解量※3 [mL]	5員環 [%]		6員環 [%]	7員環 [%]	合計 [%]	6員環 選択率
実施例1	トルエン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	167	83	9	76	2	87	87%
実施例2	トルエン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	140	80	9	68	1	78	87%
実施例3	トルエン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	112	75	8	63	1	72	88%
実施例4	トルエン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	84	67	7	50	1	58	86%
実施例5	トルエン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	558	95	9	68	2	79	86%
比較例1	トルエン	24.0	0.08	ナフタレン	トルエン	167	0	2	1	0	3	33%
比較例2	THF	24.0	0.08	ナフタレン	THF	167	100	2	1	0	3	33%
実施例6	トルエン	28.8	0.08	ナフタレン	THF	167	80	9	68	1	78	87%
実施例7	トルエン	36.0	0.08	ナフタレン	THF	167	75	8	62	1	71	87%
実施例8	トルエン	48.0	0.08	ナフタレン	THF	167	67	7	45	1	53	84%
実施例9	トルエン	7.2	0.08	ナフタレン	THF	167	95	9	75	1	85	88%
実施例10	トルエン	2.9	0.08	ナフタレン	THF	167	98	5	33	1	38	86%
比較例3	トルエン	24.0	0.00	ナフタレン	THF	167	83	3	4	0	7	57%
実施例11	トルエン	12.0	0.04	ナフタレン	THF	70	80	5	41	1	47	87%
実施例12	トルエン	12.0	0.08	ナフタレン	THF	70	80	6	60	1	67	90%
実施例13	トルエン	12.0	0.16	ナフタレン	THF	70	80	5	46	1	52	88%
実施例14	トルエン	12.0	0.32	ナフタレン	THF	70	80	4	43	1	48	90%
実施例15	エチルベンゼン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	167	83	10	72	1	83	87%
実施例16	キシレン	24.0	0.08	ナフタレン	THF	167	83	9	69	1	79	87%
実施例17	トルエン	24.0	0.08	ピフェニル	THF	167	83	7	42	1	50	84%

※1 金属ナトリウム10質量部に対する含有量
 ※2 仕込んだシラン化合物(モノマー)のケイ素原子に対するモル当量
 ※3 金属ナトリウム10質量部に対する、芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積量
 ※4 芳香族炭化水素系溶媒とテトラヒドロフランの総体積量に対するテトラヒドロフランの体積比率

[0089] 表1に示されるように、第2工程における溶液がTHFを含まない比較例1では、合計収率が極めて低いことがわかる。同様に、第2工程における溶液がトルエンを含まない比較例2でも、合計収率が低いことがわかる。また、第2工程における溶液が、ナフタレンを含まない比較例3でも、合計収率

が低いことがわかる。

[0090] これに対し、第2工程における溶液が芳香族炭化水素系溶媒とTHFとを含み、且つナフタレンを含む実施例1～17では、合計収率が38%以上と向上することがわかる。

[0091] 特に、第2工程における芳香族炭化水素系溶媒とTHFの総体積に対するTHFの体積比率が67%以上となる場合には、合計収率はより高くなることがわかる（実施例1～5の対比）。

[0092] これらのことから、第2工程における溶液が芳香族炭化水素系溶媒とTHFとを含むこと、具体的には、第1工程でトルエンにより金属ナトリウムを融解させ、第2工程でTHFと、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素とを混合することにより、ナトリウムと多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素との錯体が鎖状ポリシラン化合物の分解反応を促進することで、ナトリウムディスパーションの使用せずに、環状シラン化合物を得ることができることがわかる。

[0093] 本出願は、2023年8月3日出願の特願2023-127054に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明によれば、製造コストを低減しつつ、分離精製を容易とする環状シラン化合物の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属ナトリウムと芳香族炭化水素系溶媒とを含む混合物中で、シラン化合物を重合反応させて、鎖状ポリシラン化合物を含む反応液を得る第1工程と、
- 前記反応液に、多環芳香族炭化水素又はポリフェニル系炭化水素と、テトラヒドロフランとを混合させた溶液中で、前記鎖状ポリシラン化合物を分解反応させて、環状シラン化合物を得る第2工程と、
- を含む、
- 環状シラン化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記第2工程において、
- 前記溶液は、前記テトラヒドロフランと前記芳香族炭化水素系溶媒とを含み、
- 前記溶液に含まれる前記テトラヒドロフランの体積比率は、前記芳香族炭化水素系溶媒と前記テトラヒドロフランの総体積に対して75体積%以上95体積%以下である、
- 請求項1に記載の環状シラン化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記第1工程において、
- 前記混合物を、前記金属ナトリウムの融点以上に加熱する、
- 請求項1又は2に記載の環状シラン化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記芳香族炭化水素系溶媒は、トルエン、エチルベンゼン又はキシレンを含む、
- 請求項1～3のいずれか1項に記載の環状シラン化合物の製造方法。
- 。
- [請求項5] 前記第2工程は、前記溶液中で前記鎖状ポリシラン化合物を加熱して行う、
- 請求項1～4のいずれか1項に記載の環状シラン化合物の製造方法。
- 。
- [請求項6] 前記加熱温度は、40℃以上還流温度以下とする、

請求項 5 に記載の環状シラン化合物の製造方法。

[請求項 7]

前記第 2 工程において、

前記反応液に、前記多環芳香族炭化水素としてビフェニル、アントラセン又はナフタレンを混合させる、

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の環状シラン化合物の製造方法

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/027269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07F 7/21</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/60</i> (2006.01)i FI: C07F7/21; C08G77/60 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) C07F7/21; C08G77/60		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 54-130541 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO.) 09 October 1979 (1979-10-09) reference example 1, examples, p. 2, lower right column to p. 3, upper column	1-7
Y	WO 2019/176704 A1 (KUREHA CORP.) 19 September 2019 (2019-09-19) examples	1-7
X	examples	1, 5-7
X	WESSON, J. P. et al. Organosilane polymers. III. Block copolymers. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981, vol. 19, pp. 65-72 in particular, p. 66	1, 5-7
X	WEIDENBRUCH, M. et al. Silicon compounds with strong intramolecular steric interaction, XXXIII. Cycloaddition of a silylene and a disilene to 2,2'-bipyridine. Journal of Organometallic Chemistry. 1988, vol. 354, pp. C12-C16 in particular, p. C15	1, 5-7
<input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 15 October 2024		Date of mailing of the international search report 29 October 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WEST, R. et al. Cyclic polysilanes. VI. Bicyclic and cage permethylcyclopolysilanes. Journal of the American Chemical Society. 1972, vol. 94, no. 17, pp. 6110-6115 in particular, p. 6114, right column	1, 5-7
X	WIBERG, N. et al. Supersilylsilanes R*SiX ₃ : conversion into disilanes R*X ₂ Si-SiX ₂ R*, silylenes R*XS _i , cyclosilanes (R*XS _i) _n , disilenes R*XS _i =SiXR*, tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilane. Zeitschrift fuer Naturforschung Section B: A Journal of Chemical Sciences. 2000, vol. 55, no. 5, pp. 406-416 in particular, p. 414, right column, 1st paragraph, p. 415, right column	1, 7
X	WEIDENBRUCH, M. et al. Silicon compounds with strong intramolecular steric interaction. Part XXVIII. New cyclotrisilanes and cyclotetrasilanes. Journal of Organometallic Chemistry. 1987, vol. 329, pp. 151-167 in particular, p. 165, 2nd paragraph from the bottom	1, 7
A	JP 62-241926 A (YOSHINO, Katsumi et al.) 22 October 1987 (1987-10-22) claims, p. 3, upper left column, examples	1-7
A	CN 105622664 A (JIANGSU SAIFEI NEW MAT CO., LTD.) 01 June 2016 (2016-06-01) claims, examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/027269

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 54-130541 A	09 October 1979	(Family: none)	
WO 2019/176704 A1	19 September 2019	US 2020/0407379 A1 examples EP 3766890 A1 CN 111712505 A	
JP 62-241926 A	22 October 1987	(Family: none)	
CN 105622664 A	01 June 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 7/21(2006.01)i; C08G 77/60(2006.01)i FI: C07F7/21; C08G77/60		
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）） C07F7/21; C08G77/60 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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/CASREACT (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
Y	JP 54-130541 A (川研フアインケミカル株式会社) 09.10.1979 (1979-10-09) 参考例1、実施例、第2頁右下欄-第3頁上欄	1-7
Y	WO 2019/176704 A1 (株式会社クレハ) 19.09.2019 (2019-09-19) 実施例	1-7
X	実施例	1, 5-7
X	WESSON, J. P. et al., Organosilane polymers. III. Block copolymers, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1981, Vol.19, pp.65-72 特に、第66頁	1, 5-7
X	WEIDENBRUCH, M. et al., Silicon compounds with strong intramolecular steric interaction. XXXIII. Cycloaddition of a silylene and a disilene to 2,2'-bipyridine, Journal of Organometallic Chemistry, 1988, Vol.354, pp.C12-C16 特に、第C15頁	1, 5-7
<input checked="" 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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	15. 10. 2024	国際調査報告の発送日 29. 10. 2024
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） 薄井 慎矢 4H 7882 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

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	WEST, R. et al., Cyclic polysilanes. VI. Bicyclic and cage permethylcyclopolysilanes, Journal of the American Chemical Society, 1972, Vol.94, No.17, pp.6110-6115 特に、第 6 1 1 4 頁右欄	1, 5-7
X	WIBERG, N. et al., Supersilylsilanes R*SiX ₃ : conversion into disilanes R*X ₂ Si-SiX ₂ R*, silylenes R*XSi, cyclosilanes (R*XSi) _n , disilenes R*XSi=SiXR*, tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilane, Zeitschrift fuer Naturforschung Section B: A Journal of Chemical Sciences, 2000, Vol.55, No.5, pp.406-416 特に、第 4 1 4 頁右欄第 1 段落、第 4 1 5 頁右欄	1, 7
X	WEIDENBRUCH, M. et al., Silicon compounds with strong intramolecular steric interaction. Part XXVIII. New cyclotrisilanes and cyclotetrasilanes, Journal of Organometallic Chemistry, 1987, Vol.329, pp.151-167 特に、第 1 6 5 頁下から第 2 段落	1, 7
A	JP 62-241926 A (吉野 勝美 ほか) 22.10.1987 (1987-10-22) 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄、実施例	1-7
A	CN 105622664 A (JIANGSU SAIFEI NEW MAT CO LTD) 01.06.2016 (2016-06-01) 請求の範囲、実施例	1-7

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/JP2024/027269

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 54-130541 A	09.10.1979	(ファミリーなし)	
WO 2019/176704 A1	19.09.2019	US 2020/0407379 A1 EXAMPLES EP 3766890 A1 CN 111712505 A	
JP 62-241926 A	22.10.1987	(ファミリーなし)	
CN 105622664 A	01.06.2016	(ファミリーなし)	